

**Der Einfluß des Leitsalzes und der Polarität
aprotischer Lösungsmittel auf die
Austauschstromdichte bei Reduktion
von Chinonen**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Christian Rüssel

aus
Nürnberg

1903



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0025

Der Einfluß des Leitsalzes und der Polarität aprotischer Lösungsmittel auf die Austauschstromdichte bei Reduktion von Chinonen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Christian Rüssel

aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
(Biologie und Chemie)

Tag der mündlichen Prüfung:

11. Mai 1984

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. H. Göhr

Diese Arbeit wurde von Mai 1981 bis Februar 1984 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Jaenicke danke ich für das interessante Thema, für anregende Diskussionen, das hohe Maß an Entfaltungsmöglichkeit und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Professor Dr. H. Göhr danke ich für die Benutzung seiner Impedanzapparatur sowie seiner Rechenprogramme.

Herr Dr. B. Speiser (Universität Tübingen) stellte mir sein Simulationsprogramm zur Verfügung. Bei ihm und bei Frau E. Nicklis, die das Programm im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit an die hiesige Großrechenanlage anpaßte, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Schließlich danke ich auch noch denjenigen meiner Kollegen, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

I N H A L T

	Seite
<u>1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	1
<u>2. DIE THEORIE DER ELEKTRONENÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN</u>	4
2.1. Übersicht und Prinzip	4
2.2. Der präexponentielle Faktor	6
2.3. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* nach Marcus	8
2.3.1. Die innere Reorganisationsenergie λ_i	9
2.3.2. Die äußere Reorganisationsenergie nach dem sphärischen Modell	11
2.3.3. Die äußere Reorganisationsenergie, betrachtet mit dem Mehrsphärenmodell von Peover	13
2.3.4. Entwicklung eines Mehrsphärenmodells, das die Solvation des Neutralmoleküls berücksichtigt	14
2.4. Die Temperaturabhängigkeit von ΔG^* (heterogen)	15
2.5. Verknüpfung der heterogenen Geschwindigkeitskonstante k_s mit der homogenen Geschwindigkeitskonstante k_{ex} .	16
2.6. Vergleich der Marcustheorie mit der Levich-Dogonadze-Theorie	18
<u>3. EXPERIMENTELLES UND AUSWERTEMETHODE</u>	20
3.1. Übersicht	20
3.2. Cyclische Voltammetrie, Prinzip und klassische Auswertemethode	21
<u>4. MESSERGEBNISSE, BERECHNUNGEN UND DISKUSSION</u>	26
4.1. Der Mechanismus der Elektrodenreaktion	26
4.2. Halbwellenpotentiale und Diffusionskoeffizienten	31
4.3. Die Abhängigkeit des k_s -Wertes von der Temperatur	36
4.4. Die Abhängigkeit des k_{sI} -Wertes von Benzochinon von der Art des Lösungsmittels und des Leitsalzes	39
4.4.1. Der Einfluß des Leitsalzes bei polaren Lösungsmitteln	42
4.4.2. Der Einfluß des Leitsalzes bei weniger polaren Lösungsmitteln	45
4.4.3. Die Abhängigkeit des k_{sI} -Wertes vom Leitsalz in Acetonitril	52

4.4.4. Die Abhängigkeit des k_{sI} -Wertes von der Leitsalzkonzentration	53
4.5. <u>Die Abhängigkeit des k_{sII}-Wertes von Benzochinon von der Art des Leitsalzes</u>	55
4.5.1. Die Abhängigkeit des k_{sII} -Wertes vom Leitsalz in Acetonitril	55
4.5.2. Die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom Leitsalz in Acetonitril	57
4.5.3. Bestimmung der Assoziationskonstante Dianion-Leitsalzkation in Acetonitril	58
4.5.4. Korrelation der k_{sII} -Werte mit den Halbwellenpotentialen und den Assoziationskonstanten in Acetonitril	63
4.5.5. Korrelation der k_{sII} -Werte mit den k_{sI} -Werten in Acetonitril	65
4.5.6. Vergleich der k_{sII} -Werte in Acetonitril mit theoretischen Werten und Diskussion	66
4.5.7. Die Abhängigkeit des k_{sII} -Wertes von Benzochinon vom Leitsalz in verschiedenen Lösungsmitteln	73
4.6. <u>Die Abhängigkeit des k_{sI}-Wertes von der Struktur der Chinone (gemessen in DMF/TBAP)</u>	76
4.6.1. Die Berechnung der theoretischen ΔG_I^* -Werte mit Hilfe der Marcustheorie	77
4.6.2. Vergleich der theoretischen und experimentellen ΔG^* -Werte	81
4.6.3. Vergleich mit k_{ex} -Werten aus der ESR-Spektroskopie	84
4.7. <u>Die Abhängigkeit des k_{sII}-Wertes von der Struktur der Chinone (gemessen in DMF/TBAP)</u>	89
4.7.1. Der Vergleich mit theoretischen Werten aus der Marcus-theorie	89
4.8. <u>Vergleich der ΔG_I^*-Werte mit den ΔG_{II}^*-Werten von verschiedenen Chinonen (gemessen in DMF/TBAP)</u>	93
4.9. <u>Die Abhängigkeit der k_s-Werte von der Zusammensetzung einer binären Mischung DMF/CCl₄ als Lösungsmittel</u>	95
4.10 <u>Die Beeinflussbarkeit der k_s-Werte durch Hinzufügen von organischen Substanzen</u>	97
5. <u>ANHANG</u>	100
5.1. <u>Chemikalien und Lösungsmittel</u>	100
5.2. <u>Die cyclische Voltammetrie</u>	102
5.2.1. Der IR-Abfall	103
5.2.3. Konstruktion einer neuartigen Meßzelle mit niedrigem IR-Abfall und ihr Test mit Hilfe der Impedanzspektroskopie	106

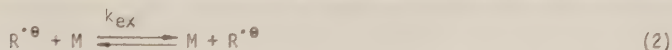
5.2.3. Der Einfluß der Induktivität auf die cyclische Voltammetrie	115
<u>5.3. Die elektronische Meßanordnung</u>	120
<u>5.4. Datenerfassung und Datenauswertung</u>	122
5.4.1. Datenerfassung	122
5.4.2. Darstellung und Auswertung der Meßkurven	123
5.4.3. Berechnung der heterogenen Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante k_s	124
5.4.4. Korrektur des Ladestroms	130
<u>5.5. Vorbereitung der Messung</u>	133
<u>5.6. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und Halbwellenpotentiale</u>	135
5.6.1. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und Halbwellenpotentiale der ersten Reduktionsstufe mit Hilfe der rotierenden Scheibe	135
5.6.2. Bestimmung der Halbwellenpotentiale der zweiten Reduktionsstufe mit Hilfe der Tast-Polarographie	137
<u>5.7. Digitale Simulation von Strom-Spannungskurven</u>	139
<u>6. ZUSAMMENFASSUNG</u>	143
<u>7. LITERATURVERZEICHNIS</u>	147

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

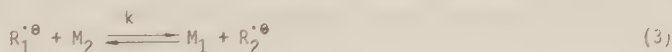
Elektronenübertragungen gehören zu den einfachsten chemischen Reaktionen. Sie sind deshalb oft Gegenstand theoretischer Betrachtungen und experimenteller Untersuchungen. Messungen heterogener Elektronenübertragungsprozesse an Festkörper- oder Quecksilberelektroden beziehen sich im Fall der Reduktion organischer Substanzen auf folgende Reaktionsgleichung:



Eine weitere sehr einfache Elektronenübertragungsreaktion ist der Elektronenaustausch eines Radikalanions mit der dazugehörigen Molekularsubstanz, z.B.:



Die heterogene Geschwindigkeitskonstante k_s kann mit Hilfe theoretischer Konzepte, vor allem von R.A. Marcus /1-5/ mit der homogenen, EPR-spektroskopisch meßbaren Geschwindigkeitskonstante k_{ex} , sowie der Geschwindigkeitskonstante k gemischter Redoxprozesse verbunden werden:

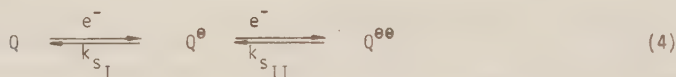


Im Rahmen dieser Arbeit wurden heterogene Geschwindigkeitskonstanten eines 2-stufigen Redoxsystems in nichtwässrigen Lösungsmitteln untersucht. Die Wahl des Systems fiel auf para-Chinone, von denen eine große Zahl an Verbindungen im Handel erhältlich oder relativ leicht zu synthetisieren sind /6/.

Die Reduktion von Benzochinon gehört zu den bestuntersuchten elektrochemischen Reaktionen. Bereits zu Beginn des Jahrhunderts wurde entdeckt, daß Chinon und Hydrochinon ein reversibles Redoxsystem bilden /7/. In den zwanziger Jahren wurde dieses System /8/ als Chlorplatin-Elektrode zur Messung des pH-Wertes herangezogen, später jedoch von der Glaselektrode verdrängt. Der Mechanismus des Systems ist zwar noch nicht vollständig aufgeklärt, doch scheint in wässriger Lösung dem Elektronenübergang je nach pH-Wert Protonenübertragungen vor- oder nachgelagert zu sein /9,10/. In manchen Arbeiten wird auch eine Reaktion über koordinierte Zwischenprodukte beschrieben /11,12,13/.

Das Redoxsystem Chinon/Hydrochinon in wässriger Lösung ist auch in der Biochemie bedeutsam, so wirken Tocopherole (Vitamin E) als Antioxidantien bei der Oxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren /14/, Vitamine der K-Reihe, die auch in dieser Arbeit untersucht wurden, sind maßgeblich an der Synthese des Thrombins beteiligt. Ubichinon (Coenzym Q) ist in der mitochondrialen Atmungskette am Elektronentransport beteiligt, Plastochinone am Elektronentransport in der Photosynthese /15/.

In dieser Arbeit wurden aber keine wässrigen Lösungsmittel verwendet, es wurde statt dessen in nichtwässrigen, aprotischen Lösungsmitteln gearbeitet. In den gebräuchlichsten derartigen Solvenzien, wie Acetonitril, DMF, DMSO und Propylencarbonat /16/ ist die Reaktion bereits untersucht worden, sie läuft etwas anders ab als in wässriger Lösung /17/, da dem Elektronenübergang vor- oder nachgelagerte Protonierungen hier natürlich nicht möglich sind.



Dem ersten Reduktionsschritt zum Semichinon folgt ein zweiter bei stärker negativem Potential, das Semichinon wird zum Hydrochinondianion reduziert. Das Halbwellenpotential der zweiten Reduktionsstufe hängt erheblich von der Art der Leitsalzkatzen ab /18/. In älteren Arbeiten wird berichtet, daß bei manchen Lösungsmitteln dem zweiten Reduktionsschritt eine langsame Protonierung durch die aciden α -H-Atome des Lösungsmittels folgt /17/.

Auch Untersuchungen der Durchtrittskinetik von Chinonen wurden bereits einige Male durchgeführt. D. Capon und R. Parsons /19/ untersuchten die Reduktion zum Semichinon in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial an Pt, Pd, Au, Ir und Hg-Elektroden und ermittelten die k_{sI} -Werte, die sich nur wenig voneinander unterschieden und alle in der Größenordnung vom $3 \cdot 10^{-3}$ cm/s lagen. Auf völlig andere Werte kamen R. Samuelsson und M. Sharp /20/, sowie T.W. Rosanske und D.H. Evans /21/, bei denen k_{sI} von Benzochinon in DMF einen Wert von etwa 0,2 cm/s hatte.

Von verschiedenen Autoren wurde festgestellt /18,22/, daß der k_s -Wert der zweiten Stufe wesentlich kleiner ist, als der der ersten Reduktionsstufe. Insgesamt aber sind alle Durchtrittsuntersuchungen an chinoiden Systemen wenig systematisch geblieben, so wurden selten mehr als drei verschiedene chinoide Verbindungen vermessen, als Lösungsmittel wurden meist nur Acetonitril und DMF, selten noch DMSO und Propylencarbonat verwendet /23/.

Untersuchungen, die auf weniger polare Lösungsmittel zurückgreifen gibt es nicht. Die Abhängigkeit des k_s -Wertes vom eingesetzten Leitsalz ist zwar bei der zweiten Stufe qualitativ bekannt /18/, wurde aber bisher nicht systematisch untersucht.

Auch an anderen Stoffgruppen sind Durchtrittsuntersuchungen meist wenig systematisch geblieben. So wurden von R. Dietz und M.E. Peover /24/, H. Kojima und A.J. Bard /25/, A.C. Aten und G.C. Hoijtink /26/ sowie von V.D. Parker /27-30/ aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. Nitroverbindungen wurden von W.R. Fawcett und A. Lasia /31/, M.E. Peover und I.S. Powell /32/, I.M. Savéant und D. Tessier /33/, V.D. Parker /28/, S. Aoyagui /34/, sowie von D.A. Corrigan und D.H. Evans /35/ untersucht. Auch Hydrazine /36,37/, Cyclooctatetraen /38,27/, Azobenzol /39/ sowie einige andere Verbindungen /40,41/ waren Gegenstand von k_s -Messungen.

Die Abhängigkeit des k_s -Wertes von der Art des Leitsalzes /22,31,42/, sowie von der Konzentration des Leitsalzes /31,43/ wurden auch einige Male, meist aber nur für Alkalimetallsalze ermittelt, lediglich von V.D. Parker /27/, E.G. Goldstein und M.R. van der Mark /44/, N. Koizukui und S. Aoyagui /43/, sowie von D.H. Evans /35,45/ wurden einige k_s -Werte für verschiedene Tetraalkylammoniumsalze ermittelt, sie zeigen immer, daß k_s für zunehmende Größe des Leitsalzes sinkt.

Als Aufgabe der Arbeit läßt sich kurz zusammenfassen:

a) Messungen der Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante der ersten, aber auch der zweiten Reduktionsstufe von Chinonen, wobei systematisch variiert werden sollte:

- Größe und Struktur des eingesetzten para-Chinons
- die Art des Lösungsmittels über einen möglichst großen Polaritätsbereich hinweg, wobei insbesondere auch weniger polare Lösungsmittel berücksichtigt werden sollten.
- die Größe des Tetraalkylammoniumkations.

Weiterhin sollten auch andere Parameter erfaßt werden, falls die Kinetik des Durchtrittsprozesses von ihnen abhängt.

b) Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Werten insbesondere nach der Elektronenübertragungstheorie von R.A. Marcus, sowie die Erklärung und Interpretation eventueller Abweichungen von dieser Theorie.

2. DIE THEORIE DER ELEKTRONENÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN

2.1. Übersicht und Prinzip

Die ersten Versuche, die Kinetik von Elektronenübertragungsreaktionen in polaren Lösungsmitteln zu verstehen, gehen auf W.F. Libby /46/ zurück. Er bemerkte bereits, daß die Solvathülle der geladenen Teilchen maßgeblich für die Energiebarriere dieser Reaktion ist und daß die Elektronenübertragungen gemäß dem Franck-Condon-Prinzip verlaufen. Das Modell des Dielektrischen Kontinuums, mit dem bereits von M. Born /47/ Solvationsenergien berechnet wurden, wendeten R. Platzman und J. Franck /48/ als erste auf Elektronenübertragungen an.

R.A. Marcus /1-5/ und N.S. Hush /49,50/ lieferten, aufbauend auf weiteren Konzepten von H. Gerischer /51,52/ und J.E.B. Randles /53/ eine Theorie der Elektronenübertragung, die eine Betrachtung sowohl heterogener als auch homogener Prozesse erlaubt. Die Theorie hat den Vorteil, daß sie sich leicht handhaben und somit auch mit relativ geringem Aufwand auf experimentelle Ergebnisse anwenden läßt. Nach dieser Theorie ist die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung im heterogenen Fall unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial.

R.R. Dogonadze /54,55/ und V.G. Levich /56/ entwickelten, aufbauend auf einem Konzept von S.I. Pekar /57/ ebenfalls ein Modell für Elektronenübertragungsreaktionen, sie kamen aber ausgehend von festkörpertheoretischen Überlegungen zum Schluß, daß die Kinetik der Elektronenübertragung abhängig vom Elektrodenmaterial ist. Diese Theorie ist insgesamt weniger transparent, eignet sich aber in der Form, zu den sie von M.V. Vojnovic und D.B. Sepa /58/ weiterentwickelt bzw. vereinfacht wurde ebenfalls für die Behandlung experimenteller Ergebnisse /23/.

Zur Weiterentwicklung beider Theorien führten quantenmechanische Betrachtungen, wie sie von W.J. Albery /59/, W. Schmickler /60/, J.M. Hale /61/, Yu.I. Kharkats, J. Ulstrup /62/, L.I. Krishtalik /63/ und anderen /64,65,66/ gemacht wurden. Später wurde die Theorie auch auf Halbleiterelektroden angewandt /67,68/.

Voraussetzung für die Anwendung beider Theorien ist, daß während der Elektronenübertragung keine π -Bindung gebrochen oder neu gebildet wird /5/. Im

Fälle einer heterogenen Durchtrittsreaktion werden Adsorptions- oder Kristallisationsprozesse nicht berücksichtigt /69/.

Die Theorie geht davon aus, daß der elektroaktive Stoff M zuerst in einen energetisch höherliegenden Zustand X^* übergeht, erst hier ist die Elektronenübertragung möglich, wobei sich der Zustand X bildet, er besitzt die gleiche Struktur, Solvation und Energie wie der Zustand X^* . X reagiert weiter zum Radikalanion.



Nur die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion kann hierbei gemessen werden.

Die Marcustheorie betrachtet die Kerne der reagierenden Teilchen und ihre Umgebung, insgesamt N Kerne und beschreibt sie durch 3N Koordinaten. Aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung hat das System für jede Konfiguration dieser Koordinaten eine bestimmte potentielle Energie. Sie kann als Funktion dieser 3N Koordinaten im 3N + 1 dimensionalen Vektorraum dargestellt werden.

In diesem Phasenraum bilden alle möglichen Zustände des Reaktanden einen 3N dimensionalen Unterraum, dieser Unterraum ist in Abb. 1. als Parabel (R) veranschaulicht. Die andere Parabel (P) entspricht allen möglichen Zuständen der Produkte.

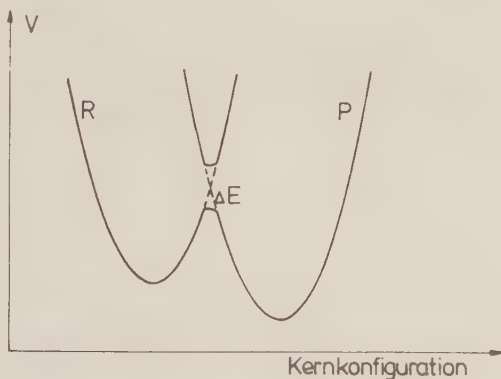


Abb. 1: Die Abhängigkeit der potentiellen Energie V von der Kernkonfiguration

Diese beiden Zustände schneiden sich in einem $3N - 1$ dimensionalen Unter-
raum. In der Nähe des Schnittpunktes haben R und P-Parabel ähnliche Ener-
gie, die beiden Zustände können deshalb miteinander wechselwirken, es ent-
stehen zwei neue Zustände, einer mit höherer, einer mit niedrigerer Ener-
gie.

Die Resonanzenergie ΔE ist maßgeblich für die Übergangswahrscheinlichkeit
der Elektronen /70/.

Für die Elektronenübertragung läßt sich formulieren:

$$k_s = A e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \quad (6)$$

2.2. Der präexponentielle Faktor

Für den präexponentiellen Faktor gilt entsprechend dem Ansatz von Marcus:

$$A = \kappa \Gamma_n Z \quad (7)$$

wobei κ : Transmissionskoeffizient

Γ_n : Maß für die Kerntunnelwahrscheinlichkeit (≈ 1)

Z : heterogene Stoßzahl

Der Transmissionskoeffizient κ läßt sich berechnen nach /71/:

$$\kappa = \frac{2P_{12}}{(1+P_{12})} \quad (8)$$

wobei P_{12} = Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeit, um von einer Ener-
giefläche auf die andere zu gelangen.

P_{12} kann aus der Resonanzenergie berechnet werden /71/:

$$P_{12} = 1 - e^{\frac{-4\pi\Delta E^2}{\hbar v |S_R - S_P|}} \quad (9)$$

mit $v = (2RT/\pi\mu)^{1/2}$

S_R, S_P Steigungen der Parabeln R, P am Schnittpunkt

Für ein großes ΔE , was einer starken Wechselwirkung zwischen den beiden
Zuständen entspricht, ergibt sich mit den Gleichungen (8) und (9) eine
hohe Übergangswahrscheinlichkeit und somit ein Transmissionskoeffizient κ
von annähernd eins, solche Reaktionen werden adiabatisch genannt. Reak-

tionen mit $\kappa \ll 1$ nennt man diabatisch (bzw. non-adiabatisch).

Ein Modell, das eine exakte Berechnung der heterogenen Stoßzahl Z erlauben würde, existiert für Flüssigkeiten nicht, man behilft sich deshalb mit einem Wert aus der kinetischen Gastheorie /69/:

$$Z = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (10)$$

Z hat die Dimension cm/s und kann anschaulich als die mittlere Geschwindigkeitskomponente der Teilchen senkrecht zur Elektrodenoberfläche beschrieben werden. Für die Masse des Teilchens wird angenommen, daß es sich ohne Solvathülle und ohne Gegenion bewegt.

Eine gänzlich andere Vorstellung, die geeignet ist, eine Aussage über den präexponentiellen Faktor zu machen, ist die Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes. Statt Gleichung (6) gilt dann /70,71/:

$$k_s = K_p k_T \quad (11)$$

k_T ist die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers innerhalb einer "Reaktionszone" der Dicke δ_R .

Für K_p (cm), die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des "Precursor Komplexes" gilt /72/:

$$K_p = \delta_R e^{-W_p/RT} \quad (12)$$

W_p ist die freie Energie, die nötig ist, den Reaktanten aus dem Lösungsinneren an die Elektrodenoberfläche, innerhalb der "Reaktionszone" zu bringen.

Für k_T gilt:

$$k_T = \kappa \Gamma_n \nu_n e^{-\Delta G^*/RT} \quad (13)$$

somit gilt:

$$k_s = \delta_R e^{-W_p/RT} \kappa \Gamma_n \nu_n e^{-\Delta G^*/RT} \quad (14)$$

Der Frequenzfaktor ν_n entspricht der effektiven Frequenz, mit der die zahlreichen Kernkoordinaten ausgehend vom "Precursor Komplex" die Konfi-

guration einnehmen, die zur Elektronenübertragung geeignet ist. Der Aktivierungsprozeß resultiert aus einer Kombination von inneren (ΔG_i^* , v_i) und äußeren Aktivierungsvorgängen (ΔG_o^* , v_o) und läßt sich als gewichteter Mittelwert beschreiben:

$$v_n^2 = (v_o^2 \Delta G_o^* + v_i^2 \Delta G_i^*) / (\Delta G_o^* + \Delta G_i^*) \quad (15)$$

δ_R , die Dicke der "Reaktionszone", wird dem Radius des Reaktanden gleichgesetzt /73/.

In einer Arbeit von Weaver /73/ wird als typischer Zahlenwert des prä-exponentiellen Faktors 10^5 cm/s genannt beim einfachen Kollisionsmodell ergibt sich meist ein Wert von ca. $5 \cdot 10^3$ cm/s.

2.3. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* nach Marcus

Man nähert die Energie-Konfigurationsabhängigkeit durch geeignete Modelle an, wobei eine Separation in verschiedene Energieterme erfolgt. Für die freie Aktivierungsenthalpie gilt im Fall einer heterogenen Elektronenübertragung /69/:

$$\Delta G^* = w^* + \frac{[\lambda + w - w^* - z e(E - E^0)]^2}{4\lambda} \quad (16)$$

- wobei: w^* Arbeit, die nötig ist, den Reaktanden aus dem Lösungsinnen an die Elektrodenoberfläche zu bringen
 w Arbeit, um das Produkt von der Elektrodenoberfläche ins Lösungsinnere zu transportieren
 E^0 Normalpotential des Redoxpaares
 E angelegtes Potential
 λ Reorganisationsenergie

Für den Fall $E = E^0$ und unter Vernachlässigung der Arbeitsterme gilt:

$$\Delta G^* = \lambda / 4 = (\lambda_o + \lambda_i) / 4 \quad (17)$$

Hierbei ist die Reorganisationsenergie λ in zwei Terme aufgespalten, die äußere Reorganisationsenergie λ_o und die innere Reorganisationsenergie λ_i .

2.3.1. Die innere Reorganisationsenergie λ_i

Die innere Reorganisationsenergie λ_i kann anschaulich als diejenige Energie beschrieben werden, die nötig ist, Bindungslängen und Bindungswinkel derartig zu verändern, daß der Ausgangsstoff die Struktur des Produktes annimmt. λ_i läßt sich nach Marcus berechnen /69/:

$$\lambda_i = \sum_j \frac{f_i f_i^*}{f_i + f_i^*} (\Delta q_i)^2 \quad (18)$$

wobei: f_i Kraftkonstante der i-ten Normalschwingung des Reaktanden
 f_i^* Kraftkonstante der i-ten Normalschwingung des Produkts
 Δq_i Änderung der i-ten Normalkoordinate während der Reaktion

Summiert wird über alle Normalkoordinaten, die sich während der Reaktion ändern. Da experimentelle Bindungslängen normalerweise höchstens vom Neutralmolekül, nicht aber von Radikalanion oder Dianion bekannt sind, greift man meist auf quantenmechanische Berechnungen zurück. Aus einer einfachen Hückelrechnung erhält man neben den Energieniveaus der einzelnen Orbitale auch die Hückelkoeffizienten, hieraus lassen sich die π -Bindungsordnungen berechnen /74/:

$$p_i = \sum_m n_m c_{r,m} c_{s,m} \quad (19)$$

wobei: p_i π -Bindungsordnung der i-ten Bindung
 n_m Zahl der Elektronen im m-ten Orbital
 $c_{r,m}; c_{s,m}$ Hückelkoeffizienten der benachbarten Atome r und s im m-ten Orbital

Summiert wird hierbei über alle Orbitale in denen sich Elektronen befinden.

Der π -Bindungsgrad einer einzelnen Bindung ist durch empirische Beziehungen mit der Bindungslänge verknüpft. Für C-C Bindungen wurde von L. Pauling /75/ angegeben:

$$D(p_i) = D(0) - 0,71 \log(p_i + 1) \text{ pm} \quad (20)$$

wobei $D(0)$ Bindungslänge einer C-C Einfachbindung
 $D(p_i)$ Bindungslänge einer C-C Bindung mit dem Bindungsgrad p_i

Diese Gleichung wurde später verallgemeinert:

$$D(p_i) = D(0) - 2k \log(p_i + 1) \quad (21)$$

k ist hierbei eine empirische Größe, die durch eine Vielzahl von Röntgenstrukturen bestimmt werden kann. Für eine C-O Bindung gilt /76/:

$$D(0) = 140 \text{ pm} , 2k = 60 \text{ pm}$$

Weitere empirische Beziehungen sind von C.A. Coulson und A. Golebiewski /77/ für C-C Bindungen, von F.H. Herbstein und G.M.J. Schmidt /78/ für C-N Bindungen, sowie von R. Allmann für eine Vielzahl von Oxiden /79/ aufgestellt worden.

Die für die Berechnung von λ_i nach Gleichung (18) nötigen Kraftkonstanten können ebenfalls durch empirische Beziehungen aus den Bindungsordnungen bzw. aus Bindungsordnungen und Bindungslängen berechnet werden. W. Gordy /80/ formulierte für C-C Bindungen:

$$f_i = (547(1 + p_i) - 207) \text{ N/m} \quad (22)$$

Ebenfalls von W. Gordy wurde eine sehr allgemeine, auch auf C-O Bindungen anwendbare Beziehung formuliert /81/:

$$f_i = 167(1 + p_i) \left[\frac{X_A X_B}{D(p_i)^2} \right]^{3/4} 10^{15} \text{ N} \cdot \text{m}^{1/2} + 30 \text{ N/m} \quad (23)$$

wobei: X_A, X_B Elektronegativitäten der benachbarten Atome A, B.

Die Gleichungen (22) und (23) können nur auf Valenzschwingungen angewandt werden. Die Berechnung der Kraftkonstanten von Schwingungen, die keine Valenzschwingungen sind, ist aufwendiger, doch ist ihr Beitrag zu λ_i wohl sehr gering. Meist geht man deshalb bei der Berechnung von λ_i davon aus, daß sich bei planaren Molekülen die Bindungswinkel nicht ändern /69/, was strenggenommen allerdings nur bei einigen Kohlenwasserstoffen gilt.

Der Anteil von λ_i an der gesamten Reorganisationsenergie beträgt bei organischen Molekülen selten mehr als 10 - 15%. Die früher aufgestellte Vermutung /69/, daß bei Cyclooctatetraen die Strukturveränderung beim ersten Reaktionsschritt so groß ist, daß der λ_i -Wert einen Beitrag von fast 50% zur gesamten Reorganisationsenergie liefert, kann wohl als widerlegt betrachtet werden /27/.

Eine andere Möglichkeit, Kraftkonstanten zu bestimmen, besteht in der Analyse von IR-Spektren /82/. Hierbei ist es jedoch nötig, die Linien des Spektrums den einzelnen Normalschwingungen zuzuordnen, was bei komplizierteren, unsymmetrisch gebauten Verbindungen nicht immer leicht fällt:

$$f_i = \mu (\nu_i^2 - \pi^2 c^2) \quad (24)$$

wobei: μ reduzierte Masse
 ν_i Wellenzahl der i-ten Normalschwingung
 c Lichtgeschwindigkeit

Die IR-Spektroskopie eröffnet aber die Möglichkeit, nicht nur die Kraftkonstanten der Valenzschwingungen, sondern auch die von Deformations- oder gar Torsionsschwingungen zu ermitteln. Zur Ermittlung von λ_i aus den IR-Spektren müßte allerdings in jedem Fall auch das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes bekannt sein.

2.3.2. Die äußere Reorganisationsenergie nach dem sphärischen Modell

Die äußere Reorganisationsenergie kann als der Anteil der Reorganisationsenergie beschrieben werden, der auf einer Umstrukturierung der Solvathülle beruht. Neutralmolekül und Radikalanion sind aufgrund unterschiedlicher Ladungen verschieden stark solvatisiert /69/. Unter der Annahme, daß die Reaktion als "outer-sphere" Reaktion erfolgt, d.h. daß die Teilchen zum Zeitpunkt der Elektronenübertragung von einer vollständigen Solvathülle umgeben sind, gilt nach Marcus:

$$\lambda_o = \frac{\epsilon_o}{2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \int (D - D^*)^2 dV \quad (25)$$

wobei: n Brechungsindex des Lösungsmittels
 D^* Dielektrische Verschiebung (z.B. des Radikalanions)
 D Dielektrische Verschiebung (z.B. des Neutralmoleküls)

Macht man die Annahme, daß das Neutralmolekül nicht solvatisiert ist, dann hat das Radikalanion die dielektrische Verschiebung D^* :

$$D^* = -e_o / 4 \pi \epsilon_o r^2 \quad (26)$$

wobei: e_0 Elementarladung
 ϵ_0 Influenzkonstante

Mit Gleichung (26) ergibt sich dann:

$$\lambda_0 = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} (1/a - 1/R') (1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (27)$$

wobei: a Radius des Teilchens

R' doppelter Abstand des Teilchens von der Elektrode

Diese Beziehung wurde ursprünglich für Metallkomplexe aufgestellt, doch wird sie auch für organische Moleküle unter der Annahme angewandt, daß das Ion kugelförmige Gestalt hat und die Ladung gleichmäßig auf das Gesamtmolekül verteilt ist. Der Radius des Teilchens kann dann aus dem Molvolumen bestimmt werden /25/:

$$4/3 \pi a^3 = M/N_L \rho \quad (28)$$

wobei: N_L Loschmidt-Konstante
 ρ Dichte
 M Molmasse

Eine andere Möglichkeit, die Teilchengröße zu bestimmen, besteht in der Heranziehung geeigneter Modelle mit deren Hilfe man die Geometrie aus Bindungsabständen und van der Waals Radien berechnen kann.

Gleichung (27) vernachlässigt alle Wechselwirkungen des Ions mit dem Lösungsmittel, die nicht auf Ion-Dipolwechselwirkungen zurückzuführen sind, sowie eine Solvation des Neutralmoleküls die zumindest dann vorhanden ist, wenn das Molekül ein Dipol- oder Quadrupolmoment besitzt.

Der Term $1/R'$ in Gleichung (27) wird in vielen Arbeiten vernachlässigt /23,69/, die theoretische Rechtfertigung eines solchen Vorgehens wird darin gesehen, daß die Ladung des Radikalanions durch die Ladungen der Leitsalz-kationen von der Elektrode abgeschirmt wird. Dies ist jedoch wenig plausibel und kann höchstens dadurch gerechtfertigt werden, daß experimentelle Werte hiermit oft gut dargestellt werden. Der reale Abstand des Reaktanten zur Elektrode während der Elektronenübertragung könnte dagegen in der Größenordnung des Teilchenradius liegen:

$$R' \approx 2a \quad (29)$$

Manche Autoren /83/ verwenden diese Abschätzung und erhalten somit genau die halben äußeren Reorganisationsenergien als wenn sie den Term $1/R'$ vernachlässigen würden. Diese Abschätzung läßt sich strenggenommen nicht mit der Annahme einer outer-sphere Reaktion vereinbaren. Bei organischen Molekülen wird $1/R'$ meist vernachlässigt, weil dies eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bringt /69/.

2.3.3. Die äußere Reorganisationsenergie, betrachtet mit dem Mehrsphärenmodell von Peover

Für den Fall aromatischer und aliphatischer Nitroverbindungen, bei denen eine unterschiedliche Ladungsverteilung im Molekül vorliegt, wurde von Hale /69/ und Peover /32/ ein Zwei- bzw. Mehrsphärenmodell vorgeschlagen. Jede dieser Sphären besitzt eine eigene Solvathülle.

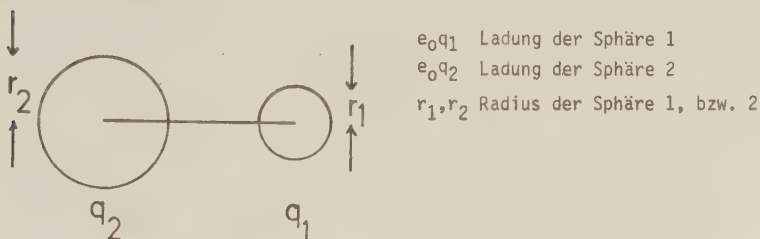


Abb. 2: Mehrsphärenmodell

Ausgehend von Gleichung (25) wurde angenommen:

$$D = 0 ; \quad D^* = (-q_1/r_1^2 - q_2/r_2^2) e_0 / 4 \pi \epsilon_0 \quad (30)$$

daraus folgt:

$$\lambda_0 = e_0^2 / 32 \pi^2 \epsilon_0 (1/n^2 - 1/\epsilon) \int (-q_1/r_1^2 - q_2/r_2^2) dV \quad (31)$$

Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den beiden Sphären und unter der Annahme $1/R' = 0$ folgt hieraus (32):

$$\lambda_0 = e_0^2 / 8 \pi \epsilon_0 (1/n^2 - 1/\epsilon) (q_1^2/r_1 + q_2^2/r_2) \quad (32)$$

Die Ladungsdichten in Gleichung (32) wurden von M.E. Peover und J.M. Hale

durch die experimentellen Spindichten ersetzt unter der Annahme Spindichten = Ladungsdichten.

Die Annahme ist aber strenggenommen nicht richtig, denn es gilt /74/:

$$q_i = \sum_m n_m c_{i,m}^2 \quad (33)$$

wobei: n_m Zahl der Elektronen im Orbital m
 $c_{i,m}$ Koeffizient des Atoms i im Orbital m
 q_i Ladung des Atoms i

Die Ladungsdichte entspricht einer Summe über alle Orbitale, während die Spindichte ρ_i nur das höchste Orbital betrachtet:

$$\rho_i = c_{i,somo}^2 \quad (34)$$

Für die Ladung eines Atoms, bzw. einer Sphäre ergibt sich für das Radikalanion ($q_{i,R}$), bzw. für das Neutalmolekül ($q_{i,M}$) folgender Zusammenhang:

$$q_{i,R} = q_{i,M} + \rho_i' \quad (35)$$

wobei unter ρ_i' bei Sphären, die aus mehreren Atomen bestehen, die Summe der Spindichten der einzelnen Atome zu verstehen ist.

2.3.4. Entwicklung eines Mehrsphärenmodells, das die Solvation des Neutalmoleküls berücksichtigt

Berücksichtigt man, daß bereits im Neutalmolekül eine Ladungsverschiebung vorliegt, so gilt statt der Gleichung (30):

$$D = -\left(\frac{q_{1,M}}{r_{1,M}} + \frac{q_{2,M}}{r_{2,M}}\right) \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} ; \quad D^* = -\left(\frac{q_{1,R}}{r_{1,R}} + \frac{q_{2,R}}{r_{2,R}}\right) \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (36)$$

Mit Gleichung (25) gilt deshalb unter der Annahme $r_{1,M} = r_{1,R}$, $r_{2,M} = r_{2,R}$:

$$\lambda_0 = \frac{e_0^2}{32\pi^2\epsilon_0} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \int \left(\frac{q_{1,M} - q_{1,R}}{r_{1,M}} + \frac{q_{2,M} - q_{2,R}}{r_{2,M}} \right)^2 dV \quad (37)$$

Mit Gleichung (35) folgt:

$$\lambda_0 = e_0^2 / 32\pi^2\epsilon_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \int \left(-\rho_1'/r_1^2 - \rho_2'/r_2^2 \right)^2 dV \quad (38)$$

Weiterhin analog Gleichung (32)

$$\lambda_0 = e_0^2 / 8\pi\epsilon_0 (\varphi_1^2 / r_1 + \varphi_2^2 / r_2) (1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (39)$$

Die vorangegangene Berechnung stellt eine strengere Lösung des Problems dar als sie von M.E. Peover und J.M. Hale durchgeführt wurde, die Ladungsverschiebung im Neutralkomplex wurde jetzt berücksichtigt. Sie führt zum Ergebnis, daß in Gleichung (32) statt der Ladungsdichten besser die Spindichten stehen müßten, d.h. die von den oben genannten Autoren gemachte Näherung Spindichten = Ladungsdichten ist strenggenommen überflüssig.

Auch dieses Modell geht aber von einer gleichmäßigen Ladungsverteilung innerhalb der Sphären aus. Anhängende aliphatische Ketten, die im Sinne einer Hückelrechnung keine negative Ladung besitzen, haben auch keinen Einfluß auf die äußere Reorganisationsenergie.

2.4. Die Temperaturabhängigkeit von ΔG^* (heterogen)

Die Größe ΔG^* ist temperaturabhängig:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (40)$$

Hieraus folgt mit Gleichung (17) /84/:

$$\Delta S^* = -\partial \Delta G^* / \partial T = -1/4 \partial / \partial T (\lambda_1 + \lambda_0) \quad (41)$$

Für einen harmonischen Oszillator gilt: $\partial \lambda_1 / \partial T = 0$ und weiterhin im Falle eines Elektrodenprozesses: $\partial a / \partial T = 0$

$$\Delta S^* = -e_0^2 / 32\pi\epsilon_0 a \partial / \partial T (1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (42)$$

Für DMF und andere Lösungsmittel besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ und T ; so gilt für DMF /85/:

$$\Delta S^* = -2,92 \cdot 10^{-4} / a \text{ eV grad}^{-1} \text{ \AA}^{-1} \quad (43)$$

Aus Gleichung (40) und (42) läßt sich herleiten /86/:

$$\Delta G_{298}^* = \Delta G^*(T) \left\{ (1/n_{298}^2 - 1/\epsilon_{298}) / \left[(T-298K) \frac{\partial}{\partial T} (1/n^2 - 1/\epsilon) \right] + 1 \right\} \quad (44)$$

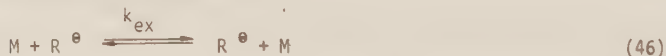
$$\Delta G_{298}^* = \Delta G^*(T) \cdot f(T) \quad (45)$$

Gleichung (45) zeigt, daß ein bei beliebiger Temperatur ermittelter $\Delta G^*(T)$ -Wert mit Hilfe eines Faktors, der nur von Lösungsmitteldaten abhängt auf 298 K umgerechnet werden kann. Der Korrekturfaktor $f(T)$ ist nur wenig unterschiedlich von 1, für $T = 214$ K beträgt er beispielsweise 1,03.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß im Falle einer homogenen Elektronenübertragung nicht davon ausgegangen werden kann, daß der Reaktionsabstand temperaturunabhängig ist, Gleichung (44) gilt hier folglich nicht.

2.5. Verknüpfung der heterogenen Geschwindigkeitskonstante k_s mit der homogenen Geschwindigkeitskonstante k_{ex}

Der einfachste Fall einer homogenen Elektronenübertragungsreaktion ist wohl der des Elektronenaustausches zwischen einem Radikalanion und dem dazugehörigen Neutalmolekül:



Für diese Reaktion gilt: $\Delta G^0 = 0$ und $k_1 = k_{-1}$; k_{ex} läßt sich ESR-spektroskopisch durch Linienverbreiterung messen /87,88,89/.

Nach Marcus /1/ gilt hier:

$$\lambda_0(\text{hom}) = e_0^2 / 4\pi\epsilon_0 (1/2a_1 + 1/2a_1 - 1/d)(1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (47)$$

a_1, a_2 Radien der miteinander reagierenden Teilchen.

d Abstand der Teilchen während der Elektronenübertragung.

Für $a_1 = a_2 = a$ und $d = 2a$:

$$\lambda_0(\text{hom}) = e_0^2 / 8\pi\epsilon_0 (1/a)(1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (48)$$

Ein Vergleich mit $\lambda_0(\text{het})$ liefert für Kugeln (Gleichung (27))

$$\frac{\Delta G^*(\text{hom}) - \lambda_i/4}{\Delta G^*(\text{het}) - \lambda_i/4} = \frac{(1/a)}{(1/a - 1/R')} \quad (49)$$

zwei Grenzfälle lassen sich unterscheiden:

$$1) \quad 1/R' = 0$$

$$\text{hieraus folgt:} \quad \Delta G^*(\text{hom}) = \Delta G^*(\text{het}) \quad (50)$$

$$2) \quad 1/R' = 1/2a$$

hieraus folgt:

$$\Delta G^*(\text{hom}) - \lambda_i/4 = 2(\Delta G^*(\text{het}) - \lambda_i/4) \quad (51)$$

$$\text{für } \lambda_i \approx 0$$

$$\Delta G^*(\text{hom}) = 2 \cdot \Delta G^*(\text{het}) \quad (52)$$

Für die Berechnung von Z läßt sich auch im homogenen Fall eine Beziehung aus der kinetischen Gastheorie heranziehen:

$$Z(\text{hom}) = \sqrt{\frac{16 \pi k T}{m}} d^2 N_L \quad (53)$$

Diese Gleichung enthält im Gegensatz zu Gleichung (10) auch noch den Abstand d der Teilchen während der Elektronenübertragung /1/. Z wird oftmals mit $10^{11} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt /69/.

Aus Gleichung (10) und (53) folgt:

$$\frac{Z(\text{hom})}{Z(\text{het})} = d^2 N_L 4 \pi \sqrt{2} \quad (54)$$

2.6. Vergleich der Marcustheorie mit der Levich-Dogonadze-Theorie

In diesem Abschnitt sollten nicht die Unterschiede in den theoretischen Konzepten beider Theorien diskutiert werden, sondern ihre Tauglichkeit für die praktische Anwendung und die Unterschiede in den Ergebnissen.

Die Levich-Dogonadze-Theorie bietet in der von M.V. Vojnovic und D.B. Sepa weiterentwickelten Form die Möglichkeit, die Geschwindigkeitskonstante k_s an Edelmetallelektroden relativ einfach zu formulieren /58/:

$$k_s = (\epsilon_0 \delta / F \hbar) (\pi kT / E_s)^{1/2} \rho_f L^2 e^{-E_s / 4kT} \quad (55)$$

wobei δ : Abstand des Reaktanden von der Elektrode
 ρ_f : Dichte der elektronischen Zustände im Fermi-niveau.
 L : Austauschintegral, das die Wechselwirkung zwischen Elektrode und Reaktant beschreibt, wenn dieser sich im Abstand δ befindet.
 F : Faradaykonstante

Für die Reorganisationsenergie E_s gilt: $E_s = 2 \lambda$

Der eigentliche Unterschied zur Formulierung von Marcus liegt somit im präexponentiellen Faktor, hier gehen bei der Levich-Dogonadze-Theorie die Eigenschaften des Elektrodenmaterials ein, die "Metallseite" wird berücksichtigt.

Die Dichte der elektronischen Zustände im Fermi-niveau ist bekannt und kann für alle gebräuchlichen Elektrodenmetalle aus der Literatur /90/ entnommen werden ($\rho_f(\text{Au}) = 1,15 \cdot 10^{41} \text{ J}^{-1} \text{ cm}^{-3}$). Das Austauschintegral L hat einen Wert in der Größenordnung von 10^{-3} eV /58/, genauere Werte sind aber ebenso wenig bekannt wie für den Reaktionsabstand δ .

Ein wesentlicher Unterschied zur Marcustheorie ist auch darin zu sehen, daß die Reorganisationsenergie E_s auch im präexponentiellen Faktor erscheint.

Insgesamt ist die Levich-Dogonadze-Theorie, vor allem wegen dem Auftreten des Austauschintegrals L in Gleichung /55/, für das sich im System Elektrode, Elektrolyt, Reaktant kaum ein exakter Wert angeben läßt, für die Behandlung experimenteller Ergebnisse weniger geeignet und bietet für

die praktische Anwendung keinerlei erkennbare Vorteile gegenüber der Marcustheorie. Von der Abhängigkeit des k_s -Wertes vom Elektrodenmaterial wurde gefunden, daß sie weitaus kleiner ist, als in Gleichung (55) zum Ausdruck kommt /91/.

3. EXPERIMENTELLES UND AUSWERTEMETHODE

3.1. Übersicht

Für die Messung von k_s -Werten wurden in den meisten Fällen entweder Impedanzmethoden oder die cyclische Voltammetrie, manchmal auch noch eine galvanostatische Doppelpulsmethode /43, 92/ verwendet. In dieser Arbeit wurde der cyclischen Voltammetrie der Vorzug gegeben, mit ihr lassen sich k_s -Werte bis maximal 0,35 cm/s bestimmen, (über die Grenzen der Impedanzmethode siehe /145,86b/), sie ist schnell durchzuführen und einfach und schnell auszuwerten. Weiterhin wurden für Hilfsmessungen in dieser Arbeit verwendet: die Tast-Polarographie, die Impedanzspektroskopie und die rotierende Scheibenelektrode.

Die rotierende Scheibenelektrode diente zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten sowie der Halbwellenpotentiale der ersten Reduktionsstufe. Die Tast-Polarographie wurde zur Ermittlung der Halbwellenpotentiale der zweiten Reduktionsstufe verwendet, beide Methoden sind im Anhang in den Kapiteln (5.6.1.) bzw. (5.6.2.) beschrieben.

Die Methode der Impedanzspektroskopie wurde für den Test der Meßzelle verwendet (siehe Kapitel (5.2.3.)), auf eine Beschreibung dieser Methode wurde in dieser Arbeit verzichtet, da umfangreiche Literatur hierzu zur Verfügung steht /93, 94/.

Die k_s -Werte in dieser Arbeit wurden mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie bestimmt. Diese soll daher an dieser Stelle in ihren Grundzügen besprochen werden, experimentelle Details, insbesondere Aufbau und Test der Meßzelle, die elektronische Meßanordnung, Datenerfassung und -auswertung sowie die digitale Simulation der Stromspannungskurven können dem Anhang entnommen werden.

3.2. Cyclische Voltammetrie, Prinzip und klassische Auswertemethode

Bei der cyclischen Voltammetrie ruht die Elektrode in der Lösung, ein sich linear mit der Zeit änderndes Potential wird angelegt und die Stromspannungskurve wird gemessen. Die Potentialänderung erfolgt ausgehend von einem geeigneten Anfangspotential E_S bis zum Umschaltpotential E_λ und dann wieder zurück zu E_S /95/.

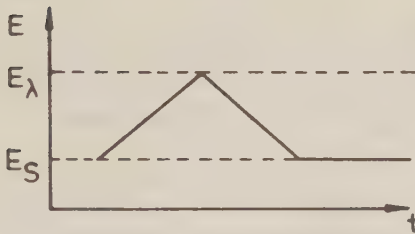


Abb. 3:

U(t)-Verlauf bei der cyclischen Voltammetrie

Die Lösung erhält einen so großen Überschuß an Leitsalz, daß der Massentransport ausschließlich durch Diffusion erfolgt. Die wesentliche experimentelle Variable ist neben den Potentialen E_S und E_λ die Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = \left| \frac{dE}{dt} \right|$.

Der auftretende Strom setzt sich zusammen aus Durchtritts- und Ladestrom. Der Durchtrittsstrom läßt sich mathematisch durch das erste Fick'sche Gesetz beschreiben:

$$\frac{i}{zF} = \frac{\partial n}{\partial t} = - D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (56)$$

wobei D Diffusionskoeffizient

Für die Zeitabhängigkeit der Konzentration des Stoffes A an einem bestimmten Ort gilt das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(c) \quad (57)$$

$f(c)$ ist hierbei eine Funktion des Mechanismus der Elektrodenreaktion. $f(c)$ wird null im Fall eines reinen Durchtrittsprozesses ohne Durch-

trittshemmung und ohne irgendwelche chemischen Folgereaktionen. Für diesen einfachsten Fall kann ein analytischer Ausdruck als Lösung der Differentialgleichungen (56) und (57) angegeben werden /96/.

Für das Beispiel einer vollständig reversiblen Durchtrittsreaktion ist die Strom-Spannungskurve in Abb. 4 wiedergegeben:

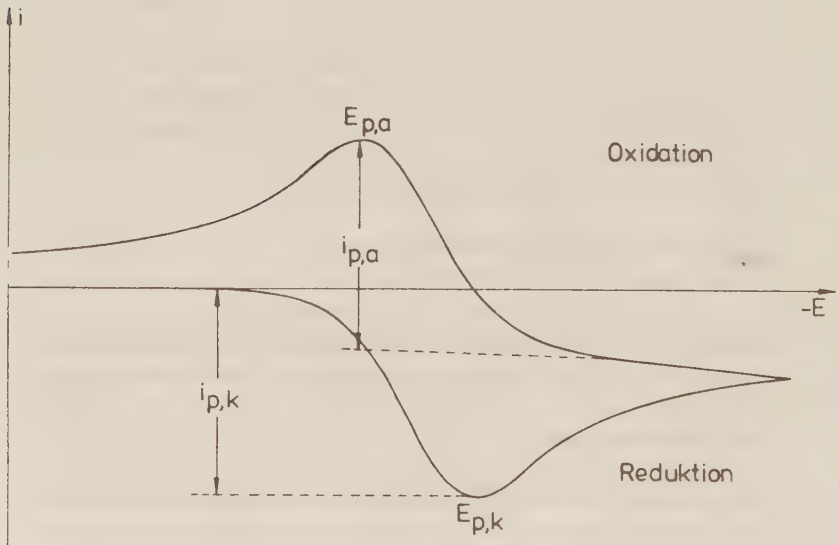


Abb. 4: $I(U)$ -Kurve einer vollständig reversiblen Durchtrittsreaktion

Die Differenz von anodischem und kathodischem Spitzenpotential ΔE_p beträgt hier bei 298 K : 59 mV; $i_{p,a}$ und $i_{p,k}$ sind gleich. Für die Stromdichte gilt:

$$i_p = a D^{1/2} n^{1/2} c^0 v^{1/2} \quad (58)$$

wobei $a = 2,72 \cdot 10^5 \text{ s A V}^{-1/2} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

In allgemeineren Fällen kann die Lösung der Differentialgleichung (57) jedoch nur numerisch durch digitale Simulation der Strom-Spannungskurve erfolgen. Das Ergebnis solcher Simulationen sind oftmals Arbeitskurven, die einzelne charakteristische Punkte des cyclischen Voltammogramms und experimentelle Variable wie E_s , E_λ und v mit Geschwindigkeitskonstanten verknüpfen. Solche Arbeitskurven erleichtern zwar die Auswertung beträchtlich, der Mechanismus der Elektrodenreaktion sollte vorher jedoch zweifelsfrei feststehen.

In dieser Arbeit wurde der Mechanismus durch direkten Vergleich der cyclischen Voltammetrie mit simulierten Strom-Spannungskurven erhalten. (Siehe Anhang, Abschnitt (5. 7).)

Die quantitative Ermittlung der k_s -Werte aus den Meßkurven wurde dann mit Hilfe einer Arbeitskurve vorgenommen. R.S. Nicholson /98/ stellten hierzu eine Verknüpfung zwischen ΔE_p und einem Parameter Ψ auf, der seinerseits mit der heterogenen Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante k_s und der Potentialvorschubgeschwindigkeit $v = |dE/dt|$ verknüpft ist.

$$\Psi = k_s / \left(\frac{nF}{RT} v D \pi \right)^{1/2} \quad (59)$$

Diese Arbeitskurve gilt jedoch nur für 298 K, doch kann $\Delta E_p(T)$ auf ΔE_p^{298} umgerechnet werden /99/:

$$\Delta E_p^{298} = \frac{298K}{T} \Delta E_p(T) \quad (60)$$

Bei einer bestimmten endlichen Geschwindigkeitskonstante k_s wächst ΔE_p mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit (siehe Abb. 32 im Anhang). Dieser gleiche Effekt wird jedoch auch durch den Elektrolytwiderstand zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde hervorgerufen. Zur Kompensation dieses Spannungsabfalls wird eine stromproportionale Spannung zur Sollspannung addiert. Gleichzeitig aber ist man bemüht, den Elektrolytwiderstand zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde möglichst klein zu halten.

Zu diesem Zweck wurde eine spezielle Meßzelle konstruiert (siehe Anhang (5.2.2.)).

Ein Vergleich der Widerstandswerte dieser Zelle mit denen einer herkömmlichen Meßanordnung mit Haber-Luggin-Kapillare zeigt die Überlegenheit der neuartigen Konstruktion:

In Acetonitril/0,1TEAP ergibt sich bei einer konventionellen Meßanordnung: $20 - 25 \Omega \cdot \text{cm}^2$

In der gleichen Lösung ergibt sich mit der neuen Meßzelle bei einer Spaltbreite von 0,05 mm: $0,54 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Diese Verbesserung um den Faktor 40 - 50 ist essentiell für die Bestimmung der k_s -Werte und erschließt hierfür ganz neue Bereiche von Lösungsmittelpolaritäten. Kinetische Messungen in so wenig polaren Lösungsmitteln wie Chloroform sind mit einer herkömmlichen Meßanordnung kaum möglich.

Tabelle 1 zeigt die zu kompensierenden Widerstände in Lösungen von 0,1 M TBAP und den entsprechenden Lösungsmitteln bei optimaler Einstellung

Tabelle 1 Widerstand zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde als Funktion des Lösungsmittels (jeweils 0,1 M Lösungen von TBAP)

Lösungsmittel	$R_\Omega \cdot \text{Fläche} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\kappa / \text{m S cm}^{-1}$
Acetonitril	0,76	4,77
DMF	1,3	3,43
DMSO	2,4	1,87
Propylencarbonat	3,3	1,43
Dichlormethan	5,2	1,00
Chlorhexanon	9,0	0,62
THF	29	0,26
Chloroform	46	0,19

Selbst in Chloroform ist der Widerstand mit 46 Ohm cm^2 geringer als man ihn in durchaus gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Propylencarbonat mit einer herkömmlichen Zellanordnung hat.

Es sei an dieser Stelle auch auf einen weiteren Vorzug der Meßzelle hin-

gewiesen: der Lösungsmittelbedarf ist mit ca. 5 ml (ohne Bezugselektrode) äußerst gering, dies ist vor allem in nichtwässrigen Lösungsmitteln von Bedeutung, da hier der Reinigungs- und Entwässerungsaufwand nicht unerheblich ist.

4. MESSERGEBNISSE, BERECHNUNGEN UND DISKUSSION

4.1. Der Mechanismus der Elektrodenreaktion

Der Mechanismus der Elektrodenreaktion ist in den meisten aprotischen Lösungsmitteln der einer reversiblen oder quasireversiblen Durchtrittsreaktion. Die cyclischen Voltammogramme sind mit der von R.S. Nicholson und I. Shain beschriebenen Strom-Spannungskurve für einen quasireversiblen Durchtritt ungefähr deckungsgleich.

Von D.H. Evans und T.W. Rosanske /21/ wurde gezeigt, daß für DMF/0,3 TEAP die experimentelle Kurve mit einer durch digitale Simulation gewonnenen theoretischen Strom-Spannungskurve recht gut übereinstimmt.

Eine solche Übereinstimmung wurde in der vorliegenden Arbeit mit Ausnahme von Nitromethan auch für die anderen Lösungsmittel gefunden (siehe Abb. 5). Auch die Abhängigkeit $\Delta E_p = f(\log v)$ ist identisch mit der eines quasireversiblen Durchtritts (siehe Abb. 49, 51). Starke Adsorption von Reaktant oder Produkt würde die Strom-Spannungskurve dagegen entscheidend verändern /100, 101/. Sie hat daher bei den untersuchten Systemen keinen Einfluß auf die Kinetik der Elektrodenreaktion. Zur quantitativen Auswertung der cyclischen Voltammetrie kann deshalb eine quasireversible Durchtrittsreaktion mit ($\alpha \approx 0,5$ (siehe Abb. 5)) zugrunde gelegt werden.

Bei Nitromethan als Lösungsmittel zeigte sich im cyclischen Voltammogramm auch bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten kein Rückpeak, eine homogene chemische Reaktion scheint dem Elektronendurchtritt zu folgen (Abb. 6a, b). Abb. 6c zeigt zum Vergleich eine simulierte Strom-Spannungskurve, die diesem Mechanismus entspricht. Möglicherweise ist der niedrige pK_s -Wert von Nitromethan (10,2 in H_2O /102/) die Ursache für dieses Verhalten: das Lösungsmittel ist wohl nicht mehr als aprotische, sondern als C-H azide Verbindung zu betrachten, die eventuell das entstehende Radikalanion zu protonieren vermag. Ein weiterer Elektronendurchtritt und weitere chemische Reaktionen können folgen.

Die zweite Reduktionsstufe ist in dieser Arbeit nicht so ausgiebig untersucht worden wie die erste, es ergibt sich aber im wesentlichen das gleiche Bild. Bei allen untersuchten Substanzen ließ sich die zweite Stufe in DMF/0,1 TBAP als quasireversible Elektronenübertragung be-

schreiben. Auch in Acetonitril, DMF und DMSO zeigte das cyclische Voltammogramm von Benzochinon, daß die Reduktion zum Dianion quasireversibel verläuft (siehe Abb. 7), wenngleich z.B. bei DMF/0,1 TOAP der k_{sII} -Wert so klein war, daß eine quantitative Auswertung nicht mehr möglich war. Bei

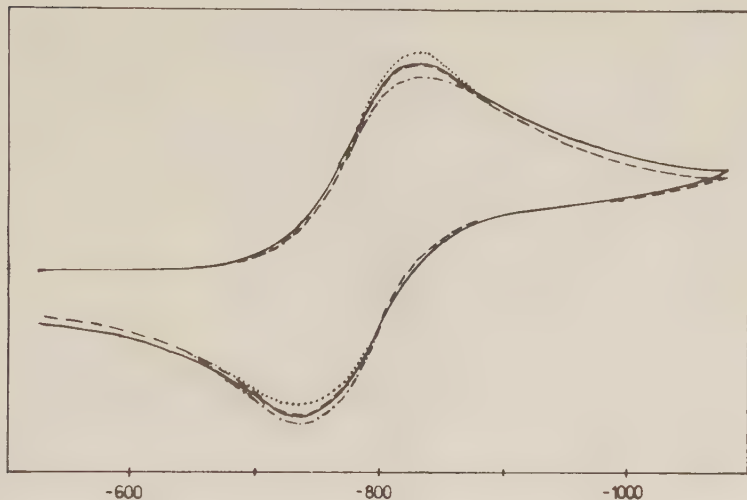


Abb. 5: Vergleich von gemessener und simulierter Strom-Spannungskurve
durchgezogen: experimentelle Strom-Spannungskurve

Benzochinon/0,1 M TBAP CH_2Cl_2 $\nu = 0,25 \text{ V/S}$

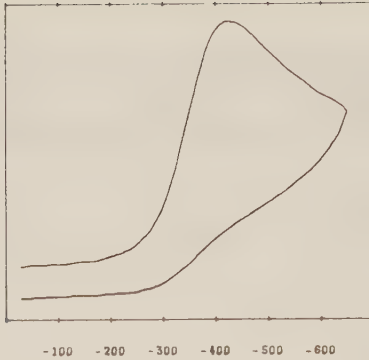
unterbrochen: simulierte Strom-Spannungskurve $E^0 = -783 \text{ mV}$

$\Psi = 1,58$, $T = 298 \text{ K}$ $E_s = -500 \text{ mV}$

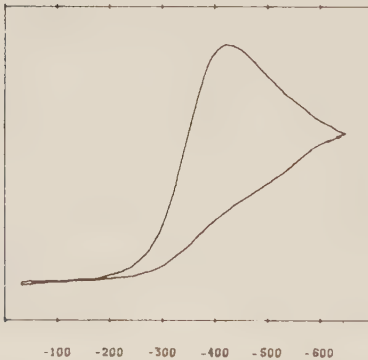
..... $\alpha = 0,7$ ---- $\alpha = 0,5$ - - - - $\alpha = 0,3$

Propylencarbonat/0,1 TEAP trat mit der Reduktion zum Hydrochinondianion eine rasche Desaktivierung der Elektrode ein, die möglicherweise auf Polymerenbildung zurückzuführen ist und eine quantitative Auswertung unmöglich macht.

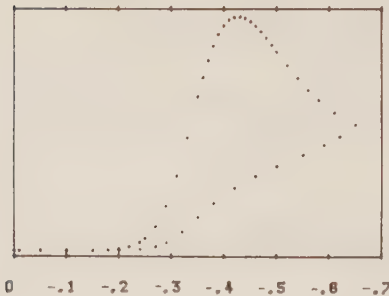
Eine Besonderheit bildete Naphthacenchinon bei dem eine dritte Reduk-



experimentelles cyclisches
Voltammogramm
Nitromethan/0,1 TBAP
Benzochinon
 $\nu = 1,3 \text{ V/s}$
 $c_{\text{Benzochinon}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



experimentelles cyclisches
Voltammogramm nach Abzug
des Ladestroms



simuliertes cyclisches
Voltammogramm:
quasireversible Durchtritts-
reaktion mit anschließender
homogener Folgereaktion
 $\psi = 0,5$ $\alpha = 0,7$ $E_0 = -0,35 \text{ V}$
 $k^*_{\text{Folgereaktion}} = 0,1$

Abb. 6: Vergleich von gemessener und simulierter Strom-Spannungskurve

BQ10/DMF 3.8.82 T=-5 KOMP = 10.39 OHM

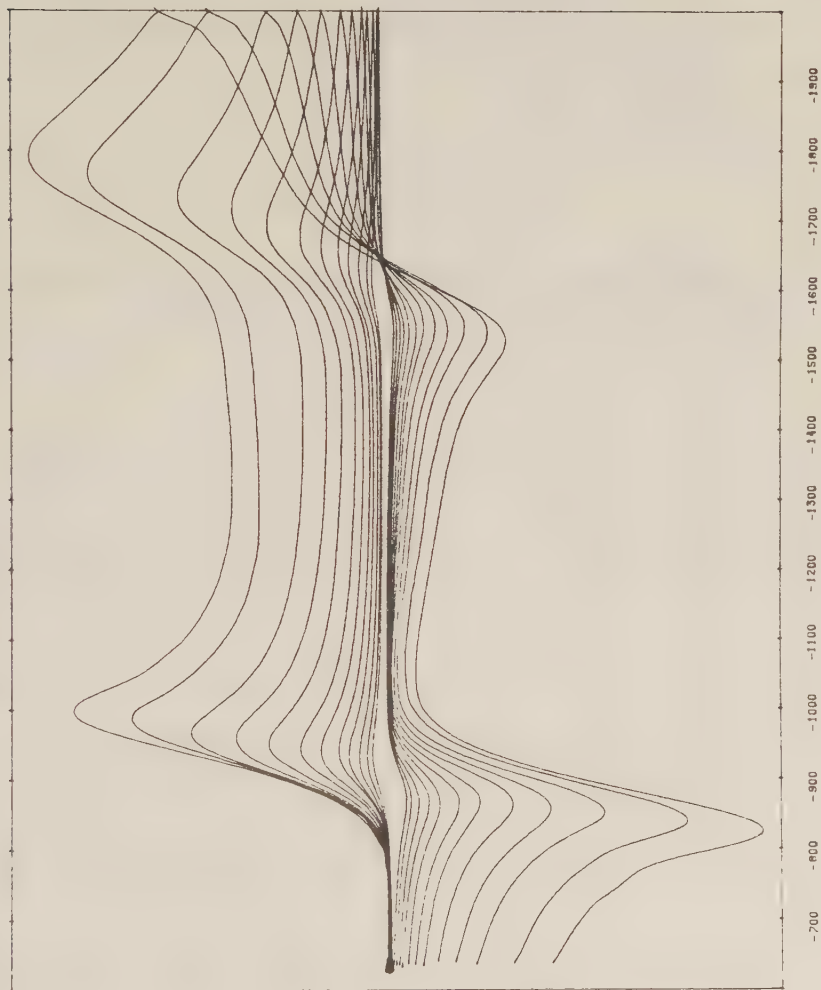


Abb. 7: Cyclische Voltammogramme von Benzochinon in DMF/0,1 M TEAP bei -5°C (original Meßblatt)

tionsstufe bei weiter negativem Potential sichtbar wurde, auch diese Stufe zeigte qualitativ das Bild einer quasireversiblen Durchtrittsreaktion, die allerdings noch langsamer war als die zweite Stufe (siehe Abb. 8).

Insgesamt läßt sich für alle untersuchten Verbindungen sagen:

$$k_{sI} > k_{sII} > k_{sIII}$$

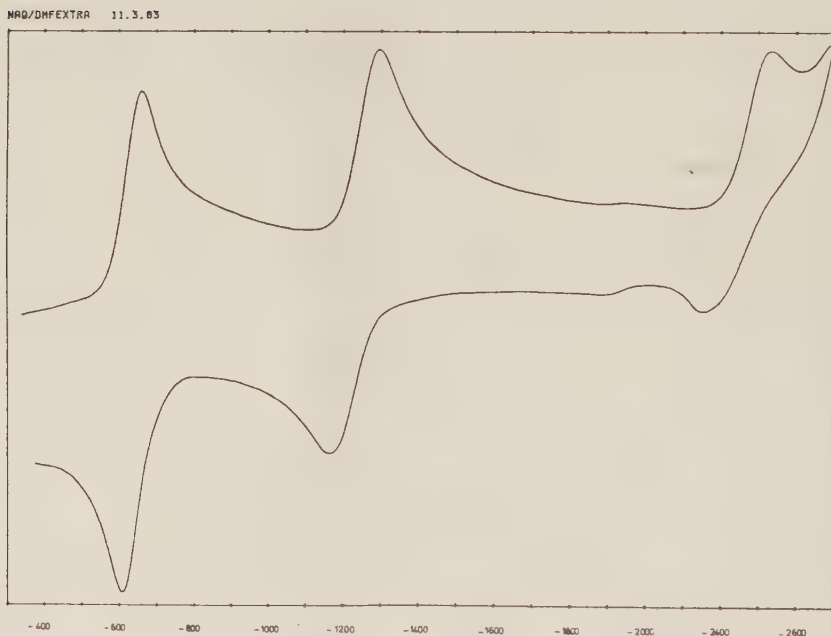


Abb. 8: Cyclisches Voltammogramm von Naphthacenchinon in DMF/0,1M TBAP
 $\nu = 9,8 \text{ V/s}$, $c(\text{Chinon}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

4.2. Halbwellenpotentiale und Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten, die zur Bestimmung von k_s nach Gleichung (59) nötig sind, sowie die Halbwellenpotentiale der ersten Reduktionsstufe wurden mit Hilfe der rotierenden Scheibe (siehe Abschnitt 5.6.) bestimmt.

In Tabelle 2 sind die Diffusionskoeffizienten von Benzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt, die für ihre Berechnung nötigen Viskositäten wurden aus der Literatur entnommen /103/.

Tabelle 2 Diffusionskoeffizienten von Benzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C (geordnet nach fallendem $(1/n^2 - 1/\epsilon)$)

Lösungsmittel	$D/10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	η / cPs
Acetonitril	2,2	0,345
DMF	1,2	0,796
Propylencarbonat	0,62	2,5
DMSO	0,74	1,99
Cyclohexanon	0,89	2,02
Dichlormethan	1,29	0,54
THF	1,33	0,457
Chloroform	0,86	0,415

In DMF und Acetonitril wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gemessen (siehe Tabelle 3). Die hierzu nötigen Viskositäten wurden durch Extrapolation aus den Literaturwerten gewonnen /103/. Wie Abb. 9 für das Beispiel DMF zeigt, ändern sich die Diffusionskoeffizienten nahezu linear mit der Temperatur.

Tabelle 3 Diffusionskoeffizienten von Benzochinon in Acetonitril und DMF als Funktion der Temperatur

DMF		Acetonitril	
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$D/10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$D/10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
25	1,2	25	2,2
12	1,13	10	2,0
2	1,05	-5	1,65
-11	0,87	-16	1,0
-25	0,67	-28	0,8
-36	0,52		
-46	0,38		

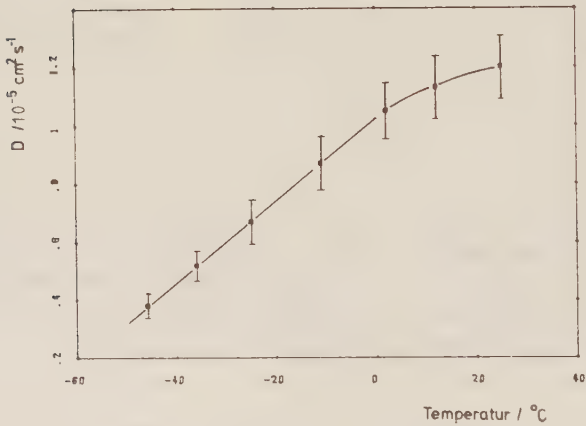


Abb. 9: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Temperatur im Fall Benzochinon/DMF

In Tabelle 4 sind die Diffusionskoeffizienten in DMF für die verschiedenen Verbindungen bei den entsprechenden Temperaturen dargestellt.

Tabelle 4 Diffusionskoeffizienten in DMF

	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$D/10^{-5}\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$
Benzochinon	25	1,2
2,5-Dimethyl-	25	1,21
Tetramethyl-	25	1,31
Tetrachlor-	25	1,25
Naphthachinon	-41	0,45
Vitamin K ₁	-50	0,29
Anthrachinon	-50	0,31

Die Messungen mit der rotierenden Scheibe lieferten neben den Diffusionskoeffizienten auch die Halbwellenpotentiale; sie wurden direkt gegen Ferrocen/Ferrocinium gemessen. Dieses Bezugssystem erlaubt einen unmittelbaren Vergleich der Halbwellenpotentiale der Chinone in verschiedenen Lösungsmitteln, da das Potential des Redoxsystems Ferrocen/Ferrocinium als unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel betrachtet werden kann /104/.

In Tabelle 5 sind die Halbwellenpotentiale von Benzochinon sowie verschiedene Polaritätsparameter der verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

Eine Korrelation der Halbwellenpotentiale mit der Dielektrizitätskonstante ϵ (siehe Abb. 10) sowie dem Dimrothschen Polaritätsparameter $E_T(30)$ /105/ (siehe Abb. 11) ist möglich, nicht hingegen mit der Gutmannschen Donorzahl DN /106/ und der Acceptorzahl AN /107/.

Dies erstaunt etwas, weil die Dielektrizitätskonstante ϵ ein ziemlich unspezifischer Polaritätsparameter ist, die Stabilisierung eines Radikalanions sollte hingegen mit einem Lösungsmittel von guten Acceptor-eigenschaften eher möglich sein /108/, auch eine Korrelation der Halbwellenpotentiale mit der Gutmannschen Donorzahl ist schon nachgewiesen worden /109, 110, 111/, beides scheint aber in diesem Fall nicht möglich zu sein.

Tabelle 5 Halbwellenpotentiale von Benzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln (gemessen gegen Ferrocen/Ferrocinium) und ihre Gegenüberstellung mit verschiedenen Polaritätsparametern der Lösungsmittel.

	$E_{1/2}/\text{mV}$	ϵ	$E_T(30)^+$	DN [*]	AN [Ⓢ]
THF	-1190	7,4	37,5	20,0	8,0
Chloroform	-1141	4,7	39,1	0	23,1
Cyclohexanon	-998	18,3	40,8	17,0 [*]	12,5 [*]
Dichlormethan	-968	8,9	41,1	0	20,4
DMF	-885	36,7	43,8	26,6	16,0
Acetonitril	-854	37,5	46,3	14,1	18,9
DMSO	-824	48,9	45,0	29,8	19,3
Propylencarbonat	-822	65,1	46,6	15,1	18,3

* Werte für Aceton. ⁺ $E_T(30)$: Dimrothscher Polaritätsparameter;

^{*}DN: Gutmannsche Donorzahl; [Ⓢ]AN: Acceptorzahl

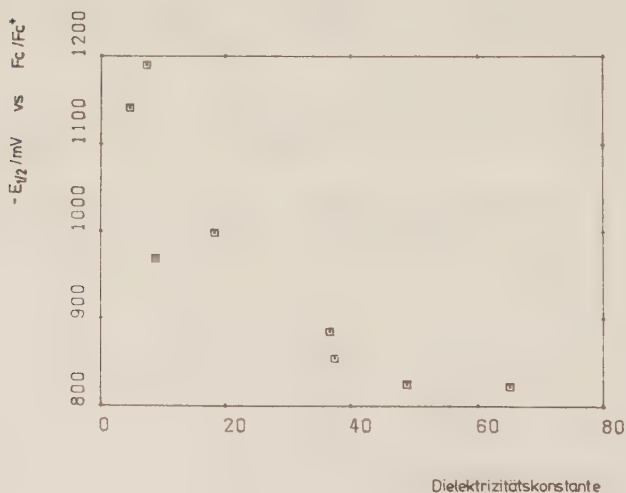


Abb. 10: Korrelation der Halbwellenpotentiale von Benzochinon mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Lösungsmittels

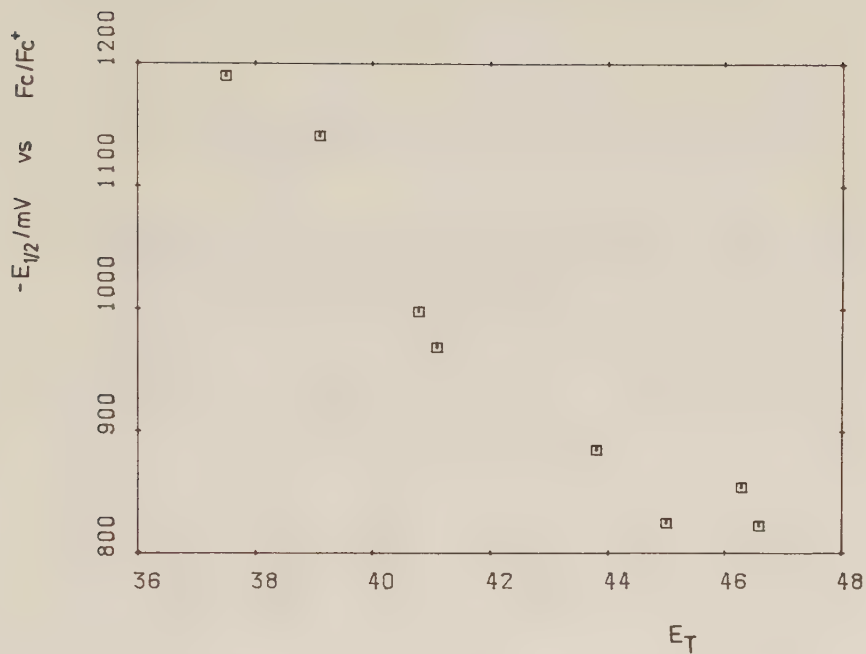


Abb. 11: Korrelation der Halbwellenpotentiale von Benzochinon mit dem Dimrothschen Polaritätsparameter $E_T(30)$

4.3. Abhängigkeit des k_s -Wertes von der Temperatur

Die Abhängigkeit des k_s -Wertes organischer Verbindungen von der Temperatur ist bisher nur in wenigen Fällen gemessen worden /86, 111, 45/.

In Tabelle 6 sind die k_s -Werte der ersten und teilweise auch der zweiten Reduktionsstufe von Benzochinon für verschiedene Temperaturen, für DMF und Acetonitril und TEAP sowie TBAP als Leitsalz dargestellt.

Tabelle 6 Die Abhängigkeit von k_{sI} und k_{sII} von der Temperatur und die Gegenüberstellung mit den nach Gleichung (6) errechneten ΔG^* -Werten (die hierzu nötigen Werte von Z wurden mit Gleichung (10) berechnet).

a) Acetonitril						
0,1 TEAP	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$k_{sI} / \text{cm s}^{-1}$	$k_{sII} / \text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_I^* / \text{eV}$	$\Delta G_{II}^* / \text{eV}$	$Z / \text{cm s}^{-1}$
	-10	0,066		0,256		5656
	-5		0,015		0,295	5730
	0	0,123	0,022	0,252	0,292	5783
	10	0,160	0,034	0,255	0,293	5888
	25	0,350	0,045	0,249	0,297	6042
b) DMF						
0,1 TEAP	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$k_{sI} / \text{cm s}^{-1}$	$k_{sII} / \text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_I^* / \text{eV}$	$\Delta G_{II}^* / \text{eV}$	$Z / \text{cm s}^{-1}$
	-12	0,043	0,012	0,264	0,293	5665
	-5	0,053	0,015	0,266	0,295	5730
	8	0,064	0,026	0,275	0,297	5867
	25	0,13	0,051	0,274	0,298	6042
0,1 TBAP	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$k_{sI} / \text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_I^* / \text{eV}$	$Z / \text{cm s}^{-1}$		
	-34	0,0078	0,276	5411		
	-22	0,0115	0,282	5545		
	-6	0,020	0,288	5719		
	11	0,040	0,290	5898		
	25	0,065	0,292	6042		

Die k_s -Werte haben den erwarteten Verlauf, sie sinken mit abnehmender Temperatur, Abb. 12 zeigt eine Arrheniusauftragung für das Beispiel DMF/0,1 TBAP.

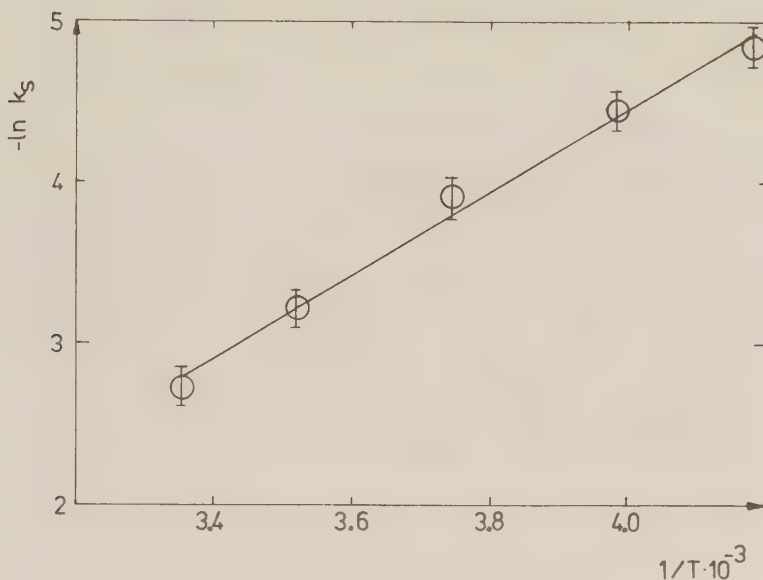


Abb. 12: Arrheniusauftragung für DMF/0,1 TBAP (siehe Tabelle 6)
(Fehler: $\Delta k/k = 0,1$)

Die ΔG^* -Werte aus Tabelle 6 erlauben einen unmittelbaren Vergleich der Meßwerte bei verschiedenen Temperaturen. Bei einer Aktivierungsentropie von $\Delta S^* = 0$ würde man eine Konstanz der ΔG^* -Werte im gesamten Temperaturbereich erwarten. Tatsächlich aber beobachtet man ΔG^* -Werte, die sich nur wenig voneinander unterscheiden, die aber zumindest für DMF einen eindeutigen Temperaturgang zeigen, aus dem sich die Aktivierungsentropie ΔS^* berechnen läßt. Die k_s -Messungen in Acetonitril sind allgemein nicht so reproduzierbar und verläßlich wie in anderen Lösungsmitteln, insbesondere in DMF, so daß hier die Genauigkeit der Messung für eine Berechnung von ΔS^* kaum ausreicht. Aber auch in DMF ist ΔS^* mit einem recht großen Fehler behaftet. Exakte Aussagen über den Ordnungs-

grad des Übergangszustandes können hieraus folglich schwer getroffen werden.

Für DMF erhält man:

$$\text{mit TEAP als Leitsalz: } \Delta S_I^* = -2,6 \text{ k} \pm 0,8 \text{ k}$$

$$\Delta S_{II}^* = -1,1 \text{ k} \pm 0,8 \text{ k}$$

$$\text{mit TBAP als Leitsalz: } \Delta S_I^* = -1,8 \text{ k} \pm 0,8 \text{ k}$$

Alle ΔS^* -Werte haben die gleiche Größenordnung, dies deutet darauf hin, daß sich die unterschiedlichen k_s -Werte bei Verwendung verschiedener Leitsalze aber gleicher Lösungsmittel nicht auf Entropieeffekte zurückführen lassen. Ebenso scheint die Verlangsamung des Elektronendurchtritts der zweiten Stufe gegenüber der ersten Stufe kein Entropieeffekt zu sein, da $\Delta S_{II}^* > \Delta S_I^*$, was bedeutet, daß der Übergangszustand für den zweiten Reduktionsschritt nicht höher geordnet ist als der für die erste Stufe. Vor allem die letzte Bemerkung scheint erwähnenswert hinsichtlich einer möglichen Ausbildung eines Ionenpaares zwischen Dianion und Leitsalzkation.

Mit Hilfe der Marcustheorie läßt sich mit Gleichung (42) aus den Lösungsmitteldaten von DMF eine Aktivierungsentropie berechnen. Für einen Teilchenradius von $3,19 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 17, Seite 78) ergibt sich:

$$\Delta S_{(th)}^* = -1,1 \text{ k}$$

Dieser theoretische Wert steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

4.4. Die Abhängigkeit des k_{s1} -Wertes von Benzochinon von der Art des Lösungsmittels und des Leitsalzes

In Tabelle 7 sind die k_{s1} -Werte, sowie die dazugehörigen ΔG^* -Werte von Benzochinon für verschiedene aprotische Lösungsmittel und verschiedene Leitsalze dargestellt.

Die Werte für Acetonitril fallen heraus und sollen gesondert diskutiert werden (Abschnitt 4.4.3.).

Bei abnehmender Polarität des Lösungsmittels d.h. bei abnehmendem $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ sinkt ΔG^* zunächst ab. Dieser Abfall erfolgt linear mit $(1/n^2 - 1/\epsilon)$, wie es die Marcustheorie verlangt (siehe Abb. 13 und vergleiche Gleichung (27)).

Bei weniger polaren Lösungsmitteln steigen die ΔG^* -Werte erneut an. Dieser Punkt des erneuten Anstieges wird bei TBAP als Leitsalz früher erreicht als bei TOAP. Die ΔG^* -Werte für TOAP als Leitsalze liegen durchweg höher, als wenn TBAP und gleiches Lösungsmittel verwendet wurde. Bei TEAP als Leitsalz setzt sich dieser Trend fort, doch konnten hier weniger polare Lösungsmittel wegen der zu geringen Löslichkeit des Leitsalzes nicht vermessen werden. Diese beiden Effekte, das erneute Ansteigen von ΔG^* bei niedrigen $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ -Werten und die Unterschiede in ΔG^* , die durch das Leitsalz hervorgerufen werden, sind auf den ersten Blick mit der Marcustheorie nicht zu erklären. Es soll dennoch versucht werden, für beide Effekte eine Erklärung mit der Marcustheorie als Basis zu finden.

Tabelle 7

k_{SI} -Werte von Benzochinon in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln und verschiedenen Leitsalzen und die Gegenüberstellung mit den ΔG_I^* -Werten

	TEAP $k_{SI}/\text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_I^*/\text{eV}$	TBAP $k_{SI}/\text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_I^*/\text{eV}$	TOAP $k_{SI}/\text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_I^*/\text{eV}$	$(1/n^2 - 1/\epsilon)$
Acetonitril	0,35	0,249	0,065	0,292	0,031	0,311	0,535
Propionitril					0,190	0,265	0,502
Propylencarbonat	0,12	0,277	0,042	0,303	0,013	0,333	0,480
DMF	0,13	0,274	0,065	0,292	0,016	0,327	0,464
DMSO	0,16	0,269	0,081	0,286	0,030	0,312	0,437
Cyclohexanon			0,085	0,285	0,046	0,301	0,419
Dichlormethan			0,063	0,293	0,0305	0,311	0,380
THF			0,041	0,304	0,0355	0,308	0,371
Chloroform			0,014	0,331	0,0103	0,338	0,267

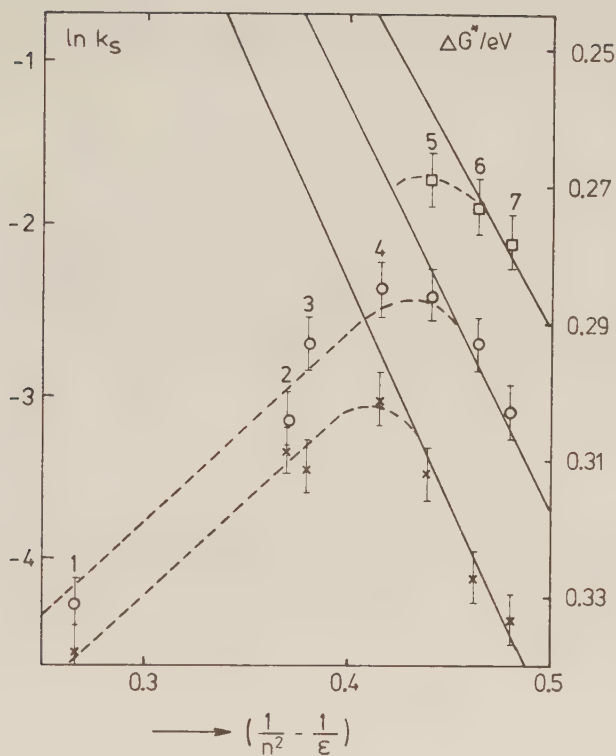


Abb. 13: Abhängigkeit von $\Delta G_I^\ddagger$ von $(1/n^2 - 1/\epsilon)$

Leitsalze: $\square$ TEAP $\circ$ TBAP $\times$ TOAP

Lösungsmittel: 1 : CHCl_3 2 : THF 3 : CH_2Cl_2
 4 : Cyclohexanon 5 : DMSO 6 : DMF
 7 : Propylencarbonat

4.4.1. Der Einfluß des Leitsalzes bei polaren Lösungsmitteln

In einem weiten Potentialbereich kann davon ausgegangen werden, daß die Oberfläche von Metallelektroden bedeckt ist mit Tetraalkylammoniumkationen /112, 113/. Dies hat zur Folge, daß der Abstand, den die elektroaktive Substanz bei der Elektronenübertragung von der Elektrode hat, weitgehend von der Größe des Leitsalzkations bestimmt wird.

Nach Marcus /5/ gilt:

$$\lambda_0 = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} (1/a - 1/R') (1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (61)$$

Bei den meisten Betrachtungen wird R' willkürlich dem doppelten Molekülradius gleichgesetzt /83/ oder aber der Term $1/R'$ wird gleich null gesetzt /23, 69/. Nach der vorausgegangenen Argumentation sollte jedoch der Abstand des reaktiven Teilchens von der Elektrode eine Funktion des kristallographischen Radius $r_{R_4N^+}$ des Leitsalzkations sein. Als einfachste Funktion käme wohl ein Vielfaches von $r_{R_4N^+}$ in Frage:

$$R' = b \cdot r_{R_4N^+} \quad (62)$$

R' entspricht nach Marcus dem doppelten Abstand zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Zentrum des reaktiven Teilchens. Falls die Oberfläche wirklich vollständig mit Leitsalzkationen bedeckt wäre, müßte b ein Wert von etwa vier zugeordnet werden. Nach A.N. Frumkin läßt sich der relative Bedeckungsgrad einer Elektrode mit Leitsalzkationen aus Messungen der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit vom Potential abschätzen /114/:

$$\theta = (C - C_0)/(C_1 - C_0) \quad (63)$$

C , C_0 , C_1 differentielle Doppelschichtkapazitäten der Elektrode bei den Bedeckungsgraden θ , 0 (ohne Tetraalkylammoniumleitsalz)

1 (Grenzwert für $c_{\text{Leitsalz}} \rightarrow \infty$)

In wässriger, NaClO_4 -haltiger Lösung ist für Tetraalkylammoniumperchlorate der Bedeckungsgrad einer Hg-Elektrode als Funktion des Elektrodenpotentials aus der Literatur bekannt /113/, die Oberflächenbedeckung steigt mit der Länge der Alkylkette und steigt mit sinkenden Potential, wobei sie jenseits des Nullladungspotentials nur noch schwach anwächst. Der Bedeckungsgrad ist aber selbst bei TMAP im Potentialbe-

reich bei dem die Reduktion der Chinone abläuft, durchaus erheblich. Auch bei großen Kationen wie TOA^+ kann man aber sicherlich nicht davon ausgehen, daß sich die Leitsalz kationen in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander auf der Elektrodenoberfläche befinden. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Größe b in Gleichung (62) einen Wert wesentlich kleiner als vier besitzt. Aus Gleichung (61) folgt dann:

$$\lambda_o = \frac{e_o^2}{8\pi\epsilon_o} (1/a - 1/b \cdot r_{R_4N^+}) (1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (64)$$

oder für das Mehrsphärenmodell mit Gleichung (39):

$$\lambda_o = \frac{e_o^2}{8\pi\epsilon_o} \left(\sum_i \varphi_i'^2 / r_i - 1/b \cdot r_{R_4N^+} \right) (1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (65)$$

wobei: φ_i' Spindichte der Sphäre i (bei Sphären, die aus mehreren Atomen bestehen ist φ_i' die Summe aus den Spindichten der einzelnen Atome).

Das Benzochinonmolekül wird zur Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie nach dem Peover-Modell (Gleichung (65)) als ein Molekül beschrieben, das aus drei Sphären besteht, die eine Sphäre wird aus dem Ring gebildet, die beiden anderen durch die Sauerstoffatome. Für die Radien der Sauerstoffatome wurde die Höhe eines konjugierten π -Systems $r_1 = 1,7 \text{ \AA} / 115$ verwendet, dieser Wert entspricht etwa dem halben

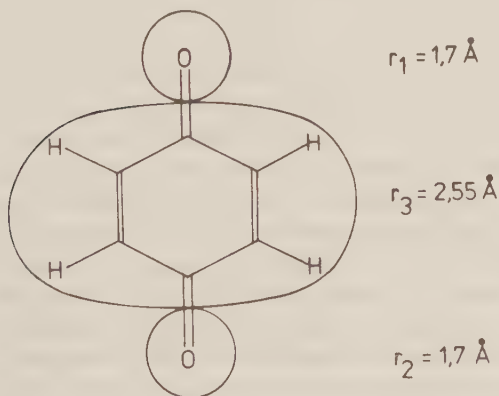


Abb. 14:
Dreisphärenmodell
beim
Benzochinon

kristallographischen Abstand der Ringe im Chinhydron /116/ oder dem halben Abstand der Schichten im Graphit /117/. Als Radius des Ringes wurde das arithmetische Mittel aus Höhe (1,7 Å), Breite (3,4 Å) und Länge (2,5 Å) des Ringes verwendet (siehe Abb. 14). Breite und Länge des Ringes wurden aus Modellrechnungen gewonnen, d.h. aus Bindungslängen, Bindungswinkeln und van der Waals-Radien zusammengesetzt (siehe auch Tabelle 20). Die Spindichten ρ_i (Parameter siehe Tabelle 19) /118/ wurden aus Hückelrechnungen ermittelt.

In Abb. 13 sind die ΔG^* -Werte für die verschiedenen Leitsalze und die verschiedenen Lösungsmittel als Punkte dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den theoretischen ΔG^* -Werten, die für $b = 2$ und $\lambda_i/4 = 0,026$ eV (siehe Tabelle 16) berechnet wurden. Zugrundegelegt wurden hierbei außerdem die kristallographischen Radien der Tetraalkylammoniumkationen /115/:

$$\begin{aligned} r_{\text{Et}_4\text{N}^+} &= 3,23 \text{ Å} \\ r_{\text{Bu}_4\text{N}^+} &= 4 \text{ Å} \\ r_{\text{OC}_4\text{N}^+} &= 5,4 \text{ Å} \end{aligned}$$

Wie man aus Abb. 13 entnehmen kann, stimmen die experimentellen und die theoretischen Werte für polare Lösungsmittel recht gut überein; die Steigungen der theoretischen Geraden entsprechen denen der experimentellen Werte. Die Unterschiede der k_s -Werte bei Verwendung verschiedener Leitsalze werden mit einem Wert $b = 2$ (für alle Salze) recht gut dargestellt.

Ein weiterer Effekt, der durch eine Vergrößerung des Abstandes des reaktiven Teilchens von der Elektrode hervorgerufen werden könnte, ist eine mögliche Abnahme des Transmissionskoeffizienten (siehe Gleichung (7)) /45/. Ein vergrößerter Abstand erhöht die Tunnelstrecke für das Elektron und führt zu einer Abnahme der Tunnelwahrscheinlichkeit, was wiederum einen niedrigeren Transmissionskoeffizienten zur Folge hat. In der Homogenkinetik wurde ein solcher Effekt der Nichtadiabatizität kürzlich bei sehr großen Molekülen nachgewiesen /119, 120/. Im vorliegenden Fall aber zeigt Abb. 13, daß eine quantitativ befriedigende Darstellung der Leitsalz- und Lösungsmittelabhängigkeit für polare Solvenzien auch möglich ist ohne eine solche Änderung des Transmissionskoeffizienten zu

berücksichtigen, die ohnehin quantitativ kaum handhabbar ist.

Andere Autoren kamen bei der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit von k_s zum Ergebnis, daß eine Korrelation mit $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ kaum möglich ist. So berichteten W.R. Fawcett und J.S. Jaworski /121/, daß eine Korrelation von $\ln k_s$ mit der Acceptorzahl zu weit besseren Ergebnissen führt, der untersuchte Polaritätsbereich ist hier allerdings bei aprotischen Lösungsmitteln viel geringer als in der vorliegenden Arbeit ($(1/n^2 - 1/\epsilon)$ von 0,44 bis 0,48). Auch von A. Kapturkiewicz und B. Behr /122/ konnte eine Korrelation von $\ln k_s$ mit $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ nicht beobachtet werden, stattdessen wurde ein Zusammenhang mit der Viskosität des Lösungsmittels gefunden /123, 122/.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Dielektrizitätskonstante unmittelbar an der Elektrodenoberfläche durch Adsorptionsprozesse verändert wird, darüberhinaus ist sie an dieser Stelle niemals mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante identisch /69/. Bei Zugrundelegung eines Outer-sphere-Mechanismus sollte die äußere Reorganisationsenergie hiervon jedoch nicht beeinflusst werden.

Auch in der ersten Sphäre der Lösungsmittelmoleküle um die Ionen weicht die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beträchtlich von der makroskopischen ab /124/. Dies wird in der Marcustheorie, die auf einer Kontinuumsvorstellung beruht, nicht berücksichtigt. Bei Leitfähigkeitsbetrachtungen gibt es Modelle, die die Solvathülle in mehrere Sphären zerlegen, denen jeweils eine andere Dielektrizitätskonstante zugeordnet wird /124/; es wäre denkbar, daß solche Vorstellungen auch auf die Marcustheorie zu übertragen sind.

4.4.2. Der Einfluß des Leitsalzes bei weniger polaren Lösungsmitteln

Wie Abb. 13 zeigt, weichen für weniger polare Lösungsmittel die experimentellen Werte ΔG_{exp}^* von den theoretischen Werten ΔG_{th}^* (durchgezogenen Linien) beträchtlich ab, diese Abweichung ist umso gravierender, je weniger polar das Lösungsmittel ist. Die Abweichung vom theoretischen Verhalten ist aber auch vom verwendeten Leitsalz abhängig, so stimmt der Wert von Cyclohexanon bei Verwendung von TOAP als Leitsalz innerhalb der Fehlergrenze noch fast mit dem theoretischen Wert überein, während bei TBAP als Leitsalz die Abweichung bereits beträchtlich ist. Bei DMSO/TBAP sind theoretische und experimentelle ΔG^* -Werte noch innerhalb der Fehler-

grenze gleich, während bei DMSO/TEAP die Abweichung bereits recht deutlich ist. Insgesamt kann man sagen: Je kleiner das Leitsalz kation, desto früher setzt die Abweichung von dem Verhalten ein, das die Marcustheorie beschreibt. Dies kommt auch in Abb. 15 zum Ausdruck, hier sind die Unterschiede zwischen den experimentellen und den theoretischen ΔG^* -Werten als Funktion des Parameters $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ dargestellt.

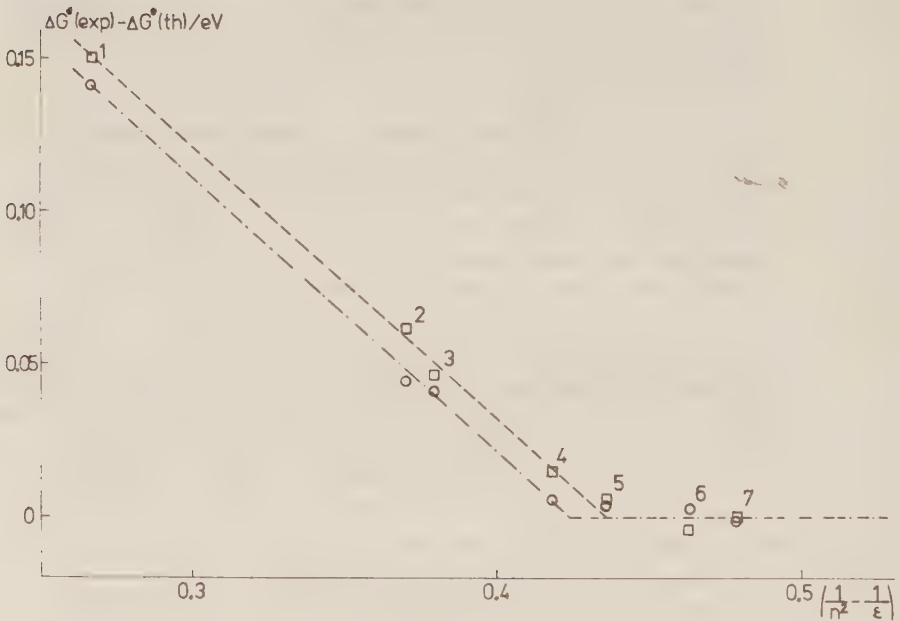


Abb. 15: $\Delta G^*_{\text{exp}} - \Delta G^*_{\text{th}}$ als Funktion von $(1/n^2 - 1/\epsilon)$

Erklärung wie Abb. 13

Der rechte horizontale Ast entspricht der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, er beschreibt den Bereich der polaren Lösungs-

mittel, den Bereich, in dem die Marcustheorie gültig ist.

Der linke Ast mit negativer Steigung beschreibt den Bereich niedriger Lösungsmittelpolarität, den Bereich, in dem die Marcustheorie in der üblichen Form keine Gültigkeit hat. Außerdem ist aus Abb. 15 ersichtlich, daß der Bereich in dem die Marcustheorie eine hinreichend genaue Beschreibung liefert beim größeren Leitsalzkatzen TOA^+ größer ist als beim kleineren TBA^+ .

Diese Diskrepanz zwischen Marcustheorie und experimentellen Werten für Lösungsmittel mit Dielektrizitätskonstanten kleiner als 20 ist nicht verwunderlich, denn die Marcustheorie berücksichtigt mit der äußeren Reorganisationsenergie nur Wechselwirkungen zwischen Ion und den Dipolen des Lösungsmittels. Diese Wechselwirkungen treten aber für sinkende Polarität mehr und mehr in den Hintergrund. Ion-Gegenion-Wechselwirkungen hingegen nehmen bei sinkender Polarität des Lösungsmittels erheblich zu, denn sowohl Ion als auch Gegenion sind nun schwächer solvatisiert und können umso stärker miteinander wechselwirken.

Eine Gleichung von R.M. Fuoss /125/ gibt einen Anhaltspunkt über die Größe der Assoziationskonstante K_{ass} :

$$K_{\text{ass}} = \frac{4\pi a^3}{3} N_L e^{(-q_1 q_2 / 4\pi \epsilon_0) / (a \cdot k \cdot T)} \quad (66)$$

wobei a Kontaktabstand der Ionen.

Bei Ionenpaaren, die sich zwischen Tetraalkylammoniumkationen und Radikalanionen ergeben, kann man davon ausgehen, daß es sich um Kontaktionenpaare handelt /126/, es befinden sich folglich keine Lösungsmoleküle mehr zwischen den Ionen.

Diese Annahme erleichtert die Abschätzung des Kontaktabstandes a erheblich. Die Abhängigkeit der Assoziationskonstante K_{ass} von der Polarität des Lösungsmittels ist in Abb. 16 dargestellt, als Parameter dient hierbei der Kontaktabstand.

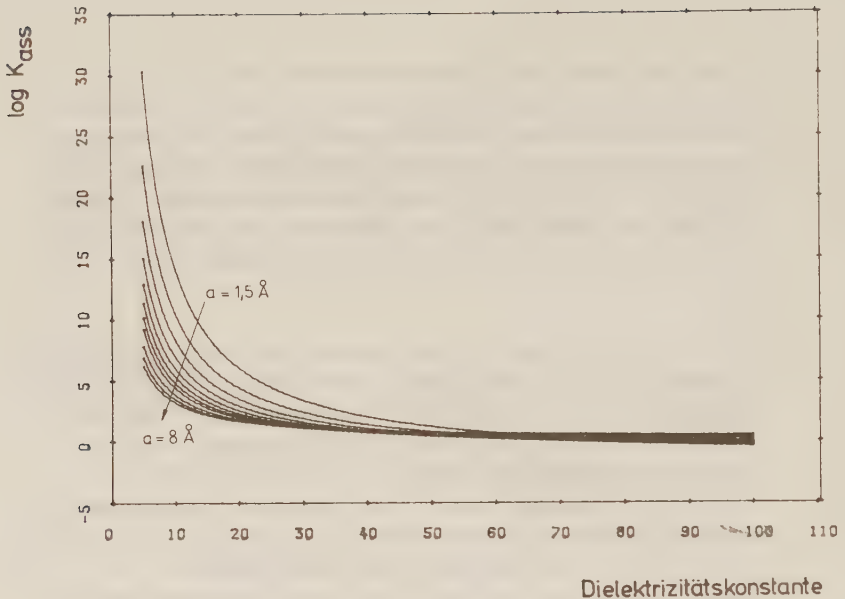


Abb. 16: Abhängigkeit K_{ass} von ϵ

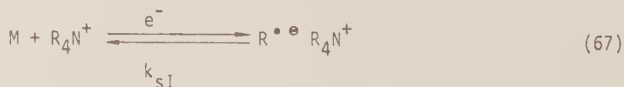
Parameter: Kontaktabstand

$a/\text{\AA}$: 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 6; 7; 8

Bereits bei einem Kontaktabstand von 8 Å, der bei Semichinon selbst bei TOA^+ als Gegenion sicherlich noch unterschritten wird, ist in Chloroform eine Assoziationskonstante von 10^6M^{-1} zu erwarten, in THF immerhin noch von 10^4M^{-1} . Noch nicht enthalten ist in dieser Abschätzung, daß bei Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätskonstante von kleiner als zehn die Bildung von Ionenpaaren weniger wahrscheinlich ist als die Bildung von Tripelionen oder noch höheren Ionenassoziaten.

Freie Ionen jedenfalls, deren Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel durch die Marcustheorie beschrieben wird, sind in Solvenzien solch geringer Polarität nicht mehr existent.

Statt Reaktionsgleichung (1) ist dann zu formulieren:



Es wundert nicht, daß der veränderte Mechanismus Auswirkungen auf die Geschwindigkeitskonstante k_{s1} der Elektrodenreaktion hat, denn das Ion wechselwirkt ja nun in ganz anderer Weise mit seiner Umgebung als dies für isolierte Ionen durch die Marcustheorie beschrieben wird. Dies sollte jedoch nicht zu gravierenden Unterschieden in λ_0 führen, denn auch beim Mehrsphärenmodell zur Berechnung von λ_0 /69/ (vgl. Abschnitt 2.3.3.) wird die Annahme gemacht, daß zwei oder mehrere geladene Sphären in unmittelbarer Nachbarschaft getrennte, sich gegenseitig nicht beeinflussende Solvathüllen besitzen. Diese Annahme führt dennoch zu guten Übereinstimmungen mit der experimentellen freien Aktivierungsenthalpie /32/.

Der wesentliche Unterschied zum freien Ion besteht in einem zusätzlichen Energieterm, der einen Beitrag zu ΔG^* liefert und der die Wechselwirkung zwischen Ion und Gegenion beschreibt. Diese Energie sollte einer Coulombenergie entsprechen:

$$E = - q_1 q_2 / 4\pi \epsilon \epsilon_0 \cdot (1/a) \quad (68)$$

Die Größe a entspricht hierbei wieder dem Kontaktabstand zwischen den Ionen, was der Entfernung beider Zentren voneinander entspricht. Über die Größe der Dielektrizitätskonstante ϵ kann bei einem Kontaktpaar schwer eine Aussage gemacht werden. Obwohl es kaum anzunehmen ist, daß ϵ mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante identisch ist, wird sie im folgenden mangels anderer Zahlenwerte mit ihr gleichgesetzt. Es ergibt sich dann:

$$a \cdot \partial E / \partial (1/\epsilon) = - q_1 q_2 / 4\pi \epsilon_0 = 1,44 \cdot 10^{-9} \text{ eV} \cdot \text{m} \quad (69)$$

Abb. 17 zeigt den Unterschied zwischen theoretischen und experimentellen ΔG^* -Werten in Abhängigkeit von $(1/\epsilon)$ und dem Leitsalz als Parameter. Läßt man die Werte für CHCl_3 außer Acht (hier treten sicherlich höhere Assoziate auf als nur Ionenpaare) ergibt sich sowohl für TOAP als auch für TBAP als Leitsalz ein annähernd lineares Ansteigen von $(\Delta G_{\text{exp}}^* - \Delta G_{\text{th}}^*)$ mit $(1/\epsilon)$, was man nach Gleichung (69) ohnehin erwarten sollte. Die Steigung dieser Gerade ist für TBAP größer als für TOAP, auch dieses Verhalten sollte nach Gleichung (69) erwartet werden.

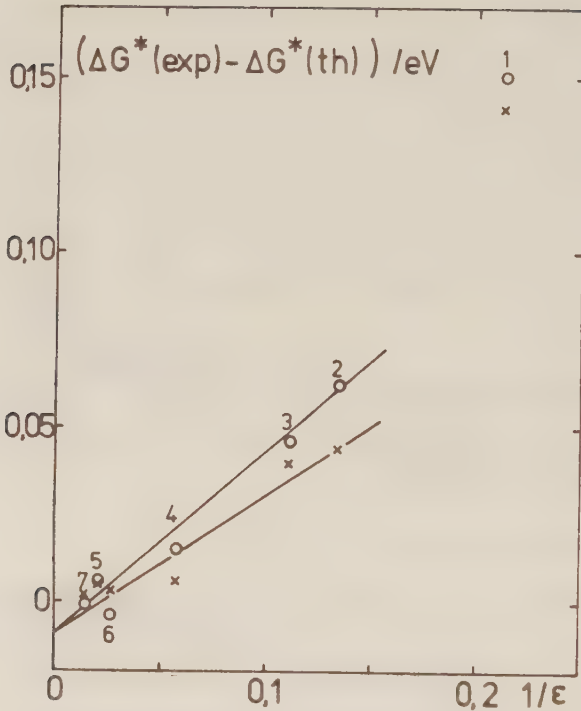


Abb. 17: $\Delta G_{\text{exp}}^* - \Delta G_{\text{th}}^*$ als Funktion von $1/\epsilon$
 o = TBAP x = TOAP
 1 = CHCl_3 , 2 = THF, 3 = Dichlormethan, 4 = Cyclohexanon
 5 = DMSO, 6 = DMF, 7 = Propylencarbonat

Als Steigung der Geraden $\partial(\Delta G_{\text{exp}}^* - \Delta G_{\text{th}}^*) / \partial(1/\epsilon)$ ergibt sich:

für TBAP : 0,50 eV

für TOAP : 0,39 eV

Diese Steigungen lassen sich mit den Kontaktabständen der Ionen korrelieren:

bei TBAP : $4 \text{ \AA} + 3,2 \text{ \AA} = 7,2 \text{ \AA}$

bei TOAP : $5,4 \text{ \AA} + 3,2 \text{ \AA} = 8,6 \text{ \AA}$

Die Werte $4 \text{ \AA}$; bzw. $5,4 \text{ \AA}$ entsprechen den jeweiligen kristallographischen Radien der Leitsalzkatationen, $3,19 \text{ \AA}$ entspricht dem Ionenradius des Radikalanions, errechnet aus dem Molvolumen (siehe Tabelle 17)

Für $\partial(\Delta G_{\text{exp}}^* - \Delta G_{\text{th}}^*)/\partial(1/\epsilon)$ a ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \text{TBAP} &: 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ eV} \cdot \text{m} \\ \text{TOAP} &: 3,35 \cdot 10^{-10} \text{ eV} \cdot \text{m} \end{aligned}$$

Diese Werte sind für die zwei Leitsalze nahezu gleich und stimmen auch ausgezeichnet mit dem theoretischen Wert von $1/4 \left[a \partial E / \partial(1/\epsilon) \right] = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ eV} \cdot \text{m}$ (Gleichung (69)) überein.

Betrachtet man die oben definierte Energie E als einen Term, der in einem theoretischen Ansatz zur Reorganisationsenergie addiert werden müßte, so gilt:

$$\Delta G^*(\text{mit Ionenpaarbildung}) = \frac{\lambda_i + \lambda_o + E}{4} \quad (70)$$

Für $1/4 \cdot (\partial E / \partial(1/\epsilon))$ a ergibt sich nach Gleichung (69) ein Wert von $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ eV} \cdot \text{m}$, ein Wert, der mit den experimentellen Größen $3,35 \cdot 10^{-10} \text{ eV} \cdot \text{m}$ und $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ eV} \cdot \text{m}$ erstaunlich gut übereinstimmt.

Aus Gleichung (70) ergibt sich weiterhin:

$$k_s = Z e^{-(\lambda_i + \lambda_o)/4kT} e^{-E/4kT} \quad (71)$$

Der letzte Term in dieser Gleichung besitzt nahezu den gleichen Exponenten wie die Fuoss-Gleichung (66), mit dieser folgt dann:

$$k_s = \left(\frac{4 \pi a^3 N_L}{3 K_{\text{ass}}} \right)^{1/4} Z \cdot e^{-\frac{\lambda_i + \lambda_o}{4kT}} \quad (72)$$

Diese Gleichung hat den gleichen Gültigkeitsbereich wie die Fuoss-Gleichung, d.h. sie gilt nur für relativ hohe K_{ass} .

4.4.3. Die Abhängigkeit des k_{sI} -Wertes vom Leitsalz in Acetonitril

Die k_{sI} -Werte (siehe Tabelle 7) in Acetonitril als Lösungsmittel sind weitaus höher als die k_{sI} -Werte in den anderen Lösungsmitteln, wenn das gleiche Leitsalz verwendet wurde. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur Marcustheorie.

Bei einem Versuch mit Werten aus der Literatur, bei denen k_s -Werte sowohl in Acetonitril als auch in DMF gemessen wurden, fällt auf, daß in den allermeisten Fällen die k_s -Werte in Acetonitril höher waren als in DMF (siehe z.B. /21, 23, 31, 122/), nur bei Nitropropan war der von J.M. Savéant und D. Tessier /33/ gemessene k_s -Wert in Acetonitril niedriger als in DMF.

Eine ergänzende Messung mit Propionitril als Lösungsmittel und TOAP als Leitsalz lieferte einen k_{sI} -Wert von 0,19 cm/s, was einem ΔG^* von 0,265 eV entspricht. Auch dieser Wert in Propionitril weicht erheblich von denen in anderen Lösungsmitteln ab und ist nochmals wesentlich größer als der k_{sI} -Wert in Acetonitril. Diese Beschleunigung ist allerdings wegen des $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ Wertes von 0,502 für Propionitril im Sinne der Marcustheorie.

Die Tatsache, daß sich diese beiden Lösungsmittel nicht in die Reihe der anderen Solvenzien einordnen lassen, legt die Vermutung nahe, daß es eine generelle Eigenschaft der Nitrile ist, solche Elektronenübertragungsreaktionen zu beschleunigen und daß diese Eigenschaft mit der funktionellen Gruppe im Zusammenhang steht.

Acetonitril hat ein Ionisierungspotential von annähernd 0 Volt im Vakuum /127/, es wäre deshalb durchaus denkbar, daß das Lösungsmittelmolekül selbst als Elektronenüberträger fungiert. Eine solche Annahme würde die hohen k_s -Werte erklären können.

Empirisch könnte dies berücksichtigt werden, indem man für Acetonitril einen anderen Abstandsparameter b einführt. Für $b = 1,32$ (vgl. Gleichung (65)) erhält man:

$$\Delta G_{th}^*(TEAP) : 0,233 \text{ eV} ; \Delta G_{th}^*(TBAP) : 0,276 \text{ eV} ; \Delta G_{th}^*(TOAP) : 0,323 \text{ eV}$$

Auch mit diesem angepaßten b -Wert ergibt sich eine schlechtere Übereinstimmung von experimentellen (vgl. Tabelle 7) und theoretischen Werten

als bei anderen Lösungsmitteln.

4.4.4. Die Abhängigkeit des k_{sI} -Wertes von der Leitsalzkonzentration

Tabelle 8 zeigt die k_s -Werte der ersten Reduktionsstufe von Benzochinon in DMF mit verschiedenen Konzentrationen an TEAP und TBAP

Tabelle 8 k_{sI} -Werte von Benzochinon mit verschiedenen Konzentrationen an TEAP und TBAP

	c_{Leitsalz}	$k_{sI}/\text{cm s}^{-1}$
a) DMF/TEAP	0,02	0,14
	0,1	0,13
b) DMF/TBAP	0,02	0,069
	0,1	0,065
	0,5	0,062

Die k_s -Werte sind innerhalb der Meßgenauigkeit von der Leitsalzkonzentration unabhängig, selbst wenn diese um den Faktor 25 variiert wurde, doch sind die Werte bei niedrigeren Konzentrationen eher etwas höher.

Manche Autoren haben an anderen Systemen eine Abhängigkeit der k_s -Werte von der Leitsalzkonzentration gefunden. So beobachtete V.D. Parker bei Cyclooctatetraen eine Erhöhung von k_{sI} um den Faktor 3, wenn die Leitsalzkonzentration um den Faktor 25 erhöht wurde /27/. W.R. Fawcett und A. Lasia fanden bei Nitromesitylen ebenfalls ein Ansteigen von k_s mit der Leitsalzkonzentration /31/. Diese beiden Systeme sind aber nicht unmittelbar vergleichbar mit Benzochinon. So führt die Verwendung eines anderen Leitsalzes bei Cyclooctatetraen zu einer Veränderung des k_s -Wertes über Zehnerpotenzen hinweg /27/. Als Ursache für ein solches Verhalten können sowohl Veränderungen in der elektrochemischen Doppelschicht als auch Ionenpaarbildung angesehen werden.

Von W.R. Fawcett wurden für Nitromesitylen Assoziationskonstanten des Radikalanions mit Leitsalz kationen unterschiedlicher Größe bestimmt /128/. Eine jüngste Arbeit von A. Kapturkiewicz und B. Behr /122/ zeigt

die Vielschichtigkeit dieses Problems am deutlichsten; sie untersucht verschiedene Metall-salene Komplexe und kommt zum Resultat, daß die k_s -Werte dieser Verbindungen in ganz unterschiedlicher Weise von der Leitsalzkonzentration abhängen. So führt eine Erhöhung der Leitsalzkonzentration um den Faktor 4 beim Cobalt-Komplex zu einer Erhöhung des k_s -Wertes um den Faktor 8, während beim Fe-Komplex der k_s -Wert selbst bei einer Erhöhung der Leitsalzkonzentration um den Faktor 10 nur wenig beeinflußt wird.

Es scheint hier zum besseren Verständnis ratsam zu sein, auf ESR-spektroskopische Messungen von k_{ex} zurückzugreifen. Diese haben den Vorteil, daß kein Überschuß an Fremdionen in der Lösung nötig ist, die Messungen können deshalb auch mit weit geringeren Konzentrationen an Gegenionen durchgeführt werden und stellen insofern eine Ergänzung der aus elektrochemischen Messungen erhältlichen Informationen dar. K. Suga und S. Aoyagui /129/ fanden für den Elektronenaustausch zwischen Anthracen und dem zugehörigen Radikalanion in THF bei Zugabe von Leitsalz zunächst einen drastischen Abfall des k_{ex} -Wertes, bei weiterer Zugabe an Leitsalz (mehr als $5 \cdot 10^{-2}$ M) beobachteten sie jedoch nur noch einen schwachen Abfall von k_{ex} . Man sieht hieraus, daß es durchaus möglich ist, am gleichen System in unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationsbereichen drastische Veränderungen von k_s zu beobachten und andererseits bei höheren Leitsalzkonzentrationen Effekte zu beobachten, die innerhalb oder nahezu innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Aus diesen Gründen ist die in dieser Arbeit festgestellte Unabhängigkeit des k_s -Wertes von der Leitsalzkonzentration nicht als Widerspruch zu den Arbeiten der oben genannten Autoren anzusehen.

Nach der Argumentation in Abschnitt 4.4.1 sollte k_s einen konstanten, minimalen Wert haben, da der relative Bedeckungsgrad θ bereits bei einer Leitsalzkonzentration von 10^{-2} M den Wert 1 erreicht /112/ und bei einer weiteren Zugabe von Leitsalz folglich nicht mehr steigt.

4.5. Die Abhängigkeit des k_{sII} -Wertes von Benzochinon von der Art des Leitsalzes

4.5.1. Die Abhängigkeit des k_{sII} -Wertes vom Leitsalz in Acetonitril

Abb. 18 zeigt cyclische Voltammogramme von Benzochinon in Acetonitril mit drei verschiedenen Leitsalzen (TEAP, TBAP, TOAP) und zwei Leitsalzgemischen (90% TEAP + 10% TMAP sowie 90% TBAP + 10% TEAP). Alle cyclischen Voltammogramme sind mit einer Gesamtkonzentration von 0,1 M Leitsalz und etwa der gleichen Potentialvorschubgeschwindigkeit ($\approx 1,2$ V/s) aufgenommen.

Man erkennt, daß ΔE_p für die zweite Stufe mit wachsender Größe des Leitsalzkations zunimmt. Bei TOAP als Leitsalz treten bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 1,2 V/s allerdings keine Reduktions- und Oxidationspeaks mehr auf, eine quantitative Auswertung ist bei diesem Leitsalz deshalb nur bei niedrigeren Potentialvorschubgeschwindigkeiten möglich. Weiterhin ist aus Abb. 18 ersichtlich, daß sich das Halbwellenpotential der zweiten Stufe: $E_{1/2}^{II} \approx (E_{p,a}^{II} + E_{p,k}^{II})/2$ nach negativeren Werten hin verschiebt, wenn der Radius der Leitsalzkationen steigt.

Eine solche Verschiebung der Halbwellenpotentiale läßt sich leicht mit einer Ionenpaarbildung zwischen Dianion und Tetraalkylammoniumleitsalzkation erklären. Da dieser thermodynamische Effekt offensichtlich begleitet wird von einer Änderung der heterogenen Geschwindigkeitskonstante k_s , soll hier zunächst die thermodynamische Seite geklärt werden.

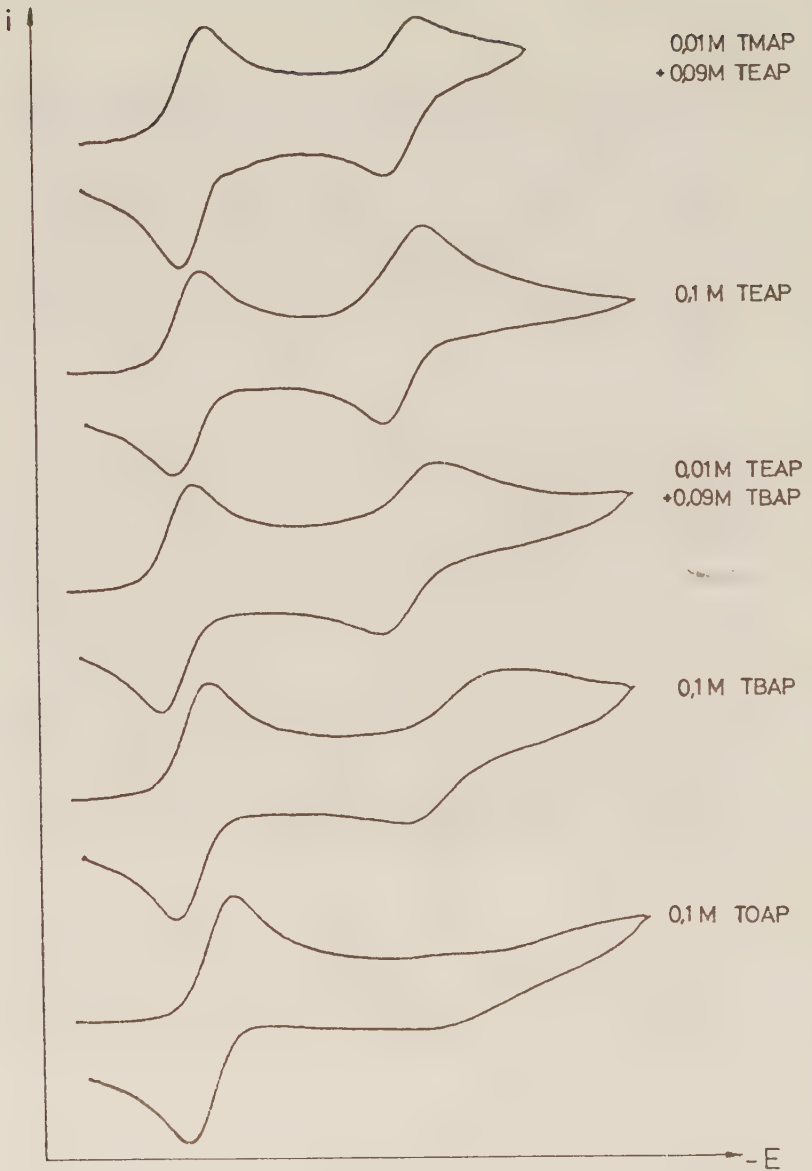
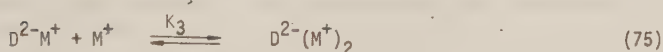


Abb. 18: Cyclische Voltammogramme von Benzochinon in Acetonitril und verschiedenen Leitsalzen; $c_{\text{Chinon}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $v = 1,2 \text{ V/s}$

4.5.2. Die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom Leitsalz in Acetonitril

Das Halbwellenpotential eines Redoxpaares wird von Ionenassoziationen beeinflusst.

Folgende Gleichgewichte lassen sich formulieren:



Für den Übergang Neutramolekül-Radikalanion gilt /130/:

$$E_{1/2}^I = E_0^I + RT/F \ln(1 + K_1 c) \quad (76)$$

wobei c Leitsalzkonzentration.

Für den Übergang Radikalanion-Dianion gilt /131/:

$$E_{1/2}^{II} = E_0^{II} + RT/F \ln \frac{(1 + K_2 c + K_2 K_3 c^2)}{(1 + K_1 c)} \quad (77)$$

Das Halbwellenpotential $E_{1/2}^I$ für das Redoxpaar Chinon/Semichinon ist unabhängig von der Leitsalzkonzentration. Somit ist $K_1 c \ll 1$ und aus Gleichung (77) folgt:

$$E_{1/2}^{II} = E_0^{II} + RT/F \ln (1 + K_2 c + K_2 K_3 c^2) \quad (78)$$

Die effektive Zahl der Liganden p läßt sich nach Kalinowski für große K ermitteln /22,132/:

$$E_{1/2} = E_0 + RT/F \ln K + p \cdot RT/F \ln c \quad (79)$$

Die Gleichung (76) bis (79) eröffnen eine Möglichkeit, K zu ermitteln, das Halbwellenpotential muß aber um E_0 zu bestimmen, auf den Wert für $c = 0$ extrapoliert werden. Aus Gleichung (78) folgt für $K_3 = 0$:

$$e^{E_{1/2}^{II} \cdot F/RT} = e^{E_0^{II} \cdot F/RT} + e^{E_0^{II} \cdot F/RT} \cdot K_2 \cdot c \quad (80)$$

Durch Auftragung des linken Teiles der Gleichung gegen die Konzentration läßt sich K_2 aus dem Verhältnis Steigung zu Achsenabschnitt bestimmen. Wenn nun K_2 sehr groß ist, läßt sich der Achsenabschnitt nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit ermitteln.

Eine andere Möglichkeit, E_0 zu bestimmen besteht, wenn die Reduktion unter Bedingungen durchgeführt werden kann, bei denen keine Ionenpaarbildung vorliegt; dies kann dadurch erfolgen, daß die Messung mit einem anderen, wesentlich größeren Leitsalz kation wiederholt wird. Hieraus kann dann das (Leitsalzkonzentrationsabhängige) Formalpotential direkt aus dem Halbwellenpotential erhalten werden. Sind gleichzeitig mehrere Kationen zugegen, die gleichermaßen dazu neigen, Ionenpaare auszubilden, so gilt statt Gleichung (76):

$$E_{1/2} = E_0 + RT/F \ln (1 + K_A \cdot c_A + K_B \cdot c_B) \quad (81)$$

wobei K_A , K_B Assoziationskonstanten der Leitsalzkationen A, B mit dem Dianion

c_A , c_B Konzentrationen der Leitsalzkationen A, B

weiterhin gilt:

$$E_{1/2} = E_0 + RT/F \ln (1 + K_X \cdot c_0) \quad (82)$$

mit $c_0 = c_A + c_B$

$$K_X = K_A \cdot c_A / c_0 + K_B \cdot c_B / c_0 \quad (83)$$

4.5.3. Bestimmung der Assoziationskonstante Dianion-Leitsalzkation in Acetonitril

Es gibt eine ganze Reihe von Untersuchungen, in denen Assoziationskonstanten von organischen Radikalanionen bzw. Dianionen mit Alkali-/132/ oder auch Erdalkalikationen /133/ bestimmt wurden. Oftmals haben sie eine Größenordnung von 10^3 bis 10^4 M^{-1} , in solchen Lösungen gibt es kaum freie organische Ionen, sondern nur Ionenpaare. Dieser Effekt verstärkt sich,

je unpolarer das Lösungsmittel ist, denn bei abnehmender Solvatationsenergie, d.h. bei abnehmender Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel tritt die Wechselwirkung Ion-Gegenion mehr und mehr in den Vordergrund. Es sei hier aber darauf hingewiesen, daß selbst in so polaren Solvenzien wie Wasser, Ionenpaarbildungen durchaus häufig anzutreffen sind, so liegen z.B. bei wässrigen Lösungen von KNO_3 etwa vergleichbare Mengen als freie Ionen, Ionenpaare und solvenzseparierte Ionenpaare vor /134, 135/.

Auch über die Ionenpaarbildung von Radikalanionen bzw. Dianionen mit Tetraalkylammoniumkationen gibt es einige Arbeiten. So wurden von Z. Galus die Assoziationskonstante des Nitrobenzolradikalanions mit TEA^+ in DMF bestimmt /110/. Von T. Sagi und S. Aoyagi /131/ wurden alle drei Assoziationskonstanten der Gleichung (77) für einige aromatische Radikalanionen bzw. Dianionen mit TMA^+ in DMF bestimmt. Eine frühe Arbeit von M.E. Peover und I.D. Davis /18/ berichtet, daß die Halbwellenpotentiale der ersten Reduktionsstufe von p-Benzochinon unabhängig von der TEA^+ -Konzentration sind, bei der zweiten Stufe hingegen ist eine Ionenassoziation zu beobachten, die bei TBA^+ als Leitsalzkation deutlich schwächer ist. B.G. Chanhon, W.R. Fawcett und A. Lasia bestimmten die Assoziationskonstanten des Nitromesitylens mit verschiedenen Leitsalzkationen und kamen zum Schluß, daß die Ionenpaarbildung in Acetonitril beträchtlich stärker ist als in DMF, was auf die schlechteren Donoreigenschaften des Acetonitrils zurückgeführt wurde. Aus Arbeiten von B. Bevis und L.A. Avaca /136/, sowie M.K. Kalinowski /126/ und anderen Autoren ist ersichtlich, daß bei TBA^+ die Ionenpaarbildung schwächer ausgeprägt ist als bei TEA^+ und daß sich die Halbwellenpotentiale oft mit den reziproken kristallographischen Radien der jeweiligen Gegenionen korrelieren lassen.

Insgesamt neigen Dianionen stets mehr zur Ionenpaarbildung als einfach geladene Teilchen, was auch in der Fuoss-Gleichung (66) zum Ausdruck kommt. Bei einem Kontaktabstand von $5 \text{ \AA}$ ergibt sich beispielsweise für die Assoziationskonstante Radikalanion-Leitsalzkation in Acetonitril ein Wert von $5,3 \text{ M}^{-1}$, für die Ionenpaarbildung Dianion-Leitsalzkation ein K_2 von 125 M^{-1} .

Um die Assoziationskonstanten Hydrochinondianion/Leitsalzkation zu be-

stimmen, wurden folgende drei Meßserien durchgeführt:

1. Die Halbwellenpotentiale für 0,1 M Leitsalzkonzentrationen wurden aus den cyclischen Voltammogrammen bestimmt (siehe Abb. 18) und sind in Tabelle 10, Spalte 2 dargestellt.
2. Die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von der Leitsalzkonzentration wurde mit Hilfe der Tast-Polarographie für Acetonitril/TEAP bestimmt und in Tabelle 9 dargestellt (siehe auch Abb. 19).

Tabelle 9 Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von der Leitsalzkonzentration für Acetonitril/TEAP

$c_{\text{Leitsalz}}/\text{M}$	$(E_{1/2}^{\text{II}} - E_{1/2}^{\text{I}})/\text{mV}$
0,01	-583
0,02	-555
0,04	-531
0,08	-520
0,1	-516

Die Auftragung $(E_{1/2}^{\text{II}} - E_{1/2}^{\text{I}})$ gegen $\log c$ (siehe Abb. 19) liefert einen annähernd linearen Zusammenhang, aus der Steigung ließ sich nach Gleichung (79) die Zahl der umgebenden Kationen bestimmen:

$$p = 1,1 \approx 1$$

Höher aggregierte Komplexe wie Tripelionen scheinen folglich in TEAP-Lösung nicht vorzuliegen, K_3 in Gleichung (78) ist folglich null. Bei anderen, größeren Leitsalzkationen, die ohnehin weniger zur Ionenpaarbildung neigen, sind solche Komplexe dann gänzlich unwahrscheinlich.

Aus einer Auftragung $e^{E_{1/2} \cdot F/RT}$ gegen c (siehe Gleichung (80)) ließ sich der Achsenabschnitt nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmen, wie es für die Ermittlung von E_0 unerlässlich wäre.

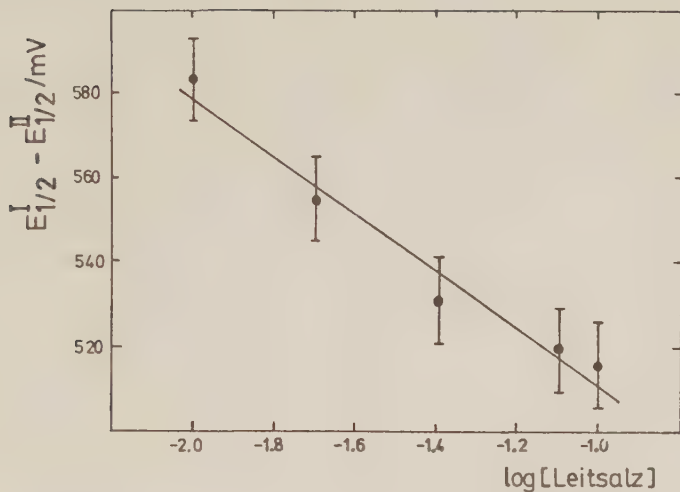


Abb. 19: Die Abhängigkeit des II. Halbwellenpotentials von der Leitsalzkonzentration bei Acetonitril/TEAP und Benzochinon

3. Die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von der Leitsalzkonzentration bei Acetonitril/TOAP. Mit Hilfe der Tast-Polarographie wurde festgestellt, daß das Halbwellenpotential unabhängig von der Leitsalzkonzentration ist, was nicht sehr verwunderlich ist, da TOA^+ wegen des größeren Ionenradius ohnehin eine kleinere Assoziationskonstante vermuten ließ.

Nach Gleichung (78) kann das Halbwellenpotential, falls es unabhängig von der Leitsalzkonzentration ist, mit dem Formalpotential des Redoxpaares gleichgesetzt werden. Die Assoziationskonstante ist in diesem Fall unbestimmbar klein, d.h. $< 5 \text{ M}^{-1}$. Somit gilt:

$$(E_{1/2}^{\text{II}} - E_{1/2}^{\text{I}})_{\text{TOAP}} = (E_0^{\text{II}} - E_0^{\text{I}}) = -680 \text{ mV}$$

Aus dem so erhaltenen Formalpotential lassen sich dann mit Gleichung (79) für $p = 1$ aus den Halbwellenpotentialen die Assoziationskonstanten für die anderen Leitsalze errechnen; diese sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10 Halbwellenpotentiale und Assoziationskonstanten in Acetonitril in Abhängigkeit vom verwendeten Leitsalz (zum Vergleich die kristallographischen Radien der Leitsalzkativen)

	$(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)/\text{mV}$	$K_{\text{ass}}/\text{M}^{-1}$	$r_{\text{R}_4\text{N}^+}/\text{\AA}$
(0,1 TMAP)		$8,1 \cdot 10^4$	2,7
0,01 TMAP + 0,09 TEAP	-495	$1,3 \cdot 10^4$	
0,1 TEAP	-516	$5,9 \cdot 10^3$	3,23
0,01 TEAP + 0,09 TBAP	-558	$1,1 \cdot 10^3$	
0,1 TBAP	-635	47,5	4,0
0,1 TOAP	-680	< 5	5,4

Aus Gleichung (83) ergibt sich für 0,09 M TBAP + 0,01 M TEAP als Leitsalz aus den Assoziationskonstanten der Messungen mit nur einem Leitsalz:

$$K(\text{TBAP} + \text{TEAP}) = K(\text{TBAP}) \cdot 0,9 + K(\text{TEAP}) \cdot 0,1 = 0,64 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$$

Dieser Wert stimmt recht gut mit dem Meßwert von $1,1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ überein, der Unterschied entspricht einem Fehler in der Potentialmessung von 15 mV, was etwa die Meßgenauigkeit ist.

Von Gleichung (83) kann deshalb angenommen werden, daß sie das Verhalten von Leitsalzgemischen recht gut wiedergibt, umgekehrt kann deshalb aus der Messung von $K(\text{TMAP} + \text{TEAP})$ die Assoziationskonstante $K_{\text{TMAP}} = 8,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ berechnet werden, was durch direkte Messung in einer 0,1 M TMAP-Lösung wegen der zu geringen Löslichkeit von TMAP in Acetonitril nicht möglich ist.

Die Korrelation von $\ln K_{\text{ass}}$ mit den reziproken kristallographischen Radien der Leitsalzkativen ist gut, aber wegen der geringen Zahl der Punkte nicht sehr aussagekräftig (siehe Abb. 20).

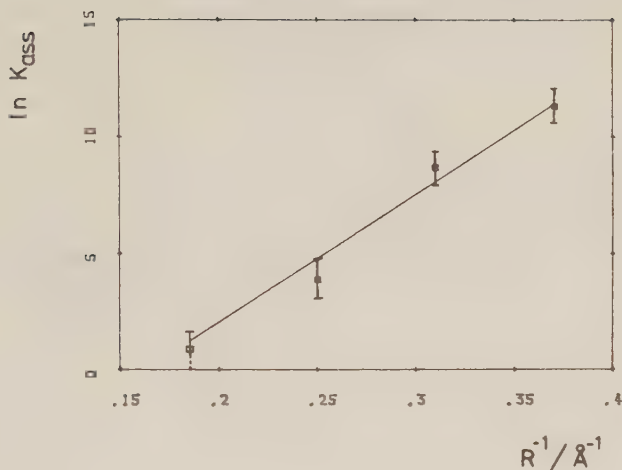


Abb. 20: Abhängigkeit der Assoziationskonstante K_{ass} von den reziproken kristallographischen Radien der Leitsalz kationen

4.5.4. Korrelation der k_{sII} -Werte mit den Halbwellenpotentialen und den Assoziationskonstanten in Acetonitril

Tabelle 11 zeigt die Abhängigkeit der k_{sII} Werte vom verwendeten Leitsalz in Acetonitril, sowie die dazugehörigen ΔG_{II}^* -Werte, (errechnet nach Gleichung (6) mit $Z = 6042 \text{ cm/s}$ (siehe Tabelle 6)) die Halbwellenpotentiale und die in Abschnitt 4.5.3. ermittelten Assoziationskonstanten.

Starke Ionenassoziation führt zu schwächer negativen Halbwellenpotentialen, die k_{sII} -Werte solcher Lösungen sind viel höher als die k_{sII} -Werte in Lösungen großer Leitsalz kationen.

Abb. 21 zeigt die Abhängigkeit der ΔG_{II}^* -Werte von den dazugehörigen Halbwellenpotentialen; es ergibt sich ein recht guter linearer Zu-

Tabelle 11 k_{sII} , ΔG_{II}^* -Werte von Benzochinon in Acetonitril, sowie die Halbwellenpotentiale der zweiten Reduktionsstufe und die Assoziationskonstanten Dianion/Leitsalzkation bei der Verwendung unterschiedlicher Leitsalzkationen

	$(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)$ mV	k_{sII} $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	ΔG_{II}^* eV	$\frac{\Delta G_{II}^*}{(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I) e_0}$	K_{ass} M^{-1}
0,01 TMAP + 0,09 TEAP	-495	0,099	0,281	0,568	$1,3 \cdot 10^4$
0,1 TEAP	-516	0,045	0,302	0,585	$5,9 \cdot 10^3$
0,01 TEAP + 0,09 TBAP	-558	0,0144	0,331	0,593	$1,1 \cdot 10^3$
0,1 TBAP	-635	0,0046	0,360	0,567	47,5
0,1 TOAP	-680	0,0020	0,381	0,560	< 5

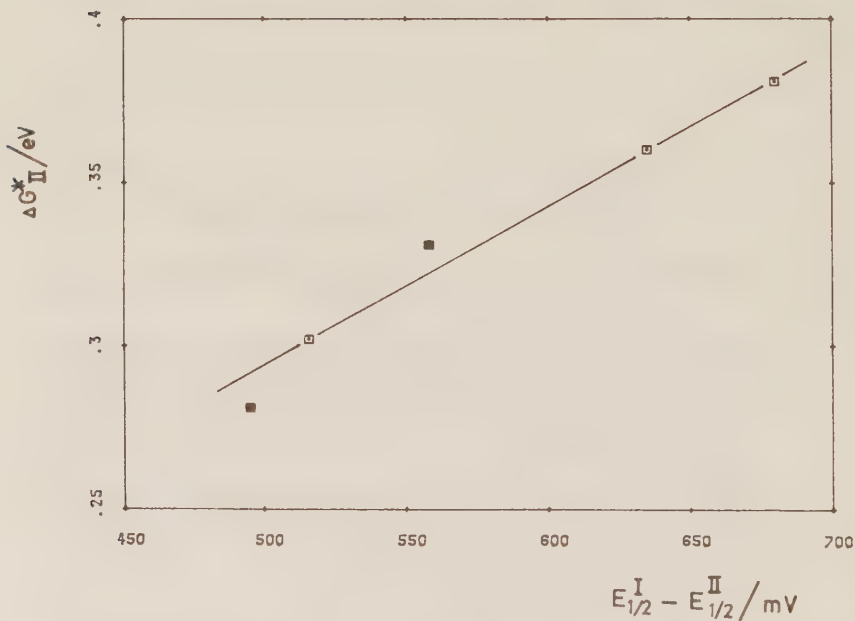


Abb. 21: Korrelation der ΔG_{II}^* -Werte mit den Halbwellenpotentialen

sammenhang, wobei sich für die Werte der Leitsalzmischungen eine schlechtere Korrelation ergibt als für die Werte von Lösungen, die nur ein Leitsalz kation enthielten. Erstaunlicherweise geht die Gerade durch den Nullpunkt, was darin zum Ausdruck kommt, daß sich für die Größe $\Delta G_{II}^*/(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)$ (siehe Tabelle 11, Spalte 5) ein vom Leitsalz unabhängiger konstanter Wert angeben läßt.

Empirisch gilt somit:

$$\Delta G_{II}^* = -(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I) \cdot e_0 \cdot (0,575 \pm 0,007) \quad (84)$$

4.5.5. Korrelation der k_{sII} -Werte mit den k_{sI} -Werten in Acetonitril

Tabelle 12 zeigt die ΔG^* -Werte der ersten und zweiten Reduktionsstufe von Benzochinon, sowie den Quotienten $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$.

Tabelle 12 ΔG_I^* , ΔG_{II}^* , $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$ von Benzochinon in Acetonitril bei der Verwendung unterschiedlicher Leitsalzkationen

	$\Delta G_I^*/\text{eV}$	$\Delta G_{II}^*/\text{eV}$	$\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$
0,1 M TEAP	0,249	0,302	1,21
0,1 M TBAP	0,292	0,360	1,23
0,1 M TOAP	0,311	0,381	1,22

Große Leitsalzkationen haben kleine k_{sI} - und kleine k_{sII} -Werte, die Größe $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$ ist konstant ($1,22 \pm 0,01$), was bedeutet, daß die Gerade in Abb. 22 durch den Nullpunkt geht.

Hierdurch wird verdeutlicht, daß der Einfluß des Leitsalzkations auf die k_s -Werte bei der zweiten Stufe deutlich größer ist, als bei der ersten Stufe.

Dies kommt auch im Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zum Ausdruck:

$$\frac{k_{sI}(\text{TEAP})}{k_{sI}(\text{TOAP})} = 11,3$$

$$\frac{k_{sII}(\text{TEAP})}{k_{sII}(\text{TOAP})} = 22,5$$

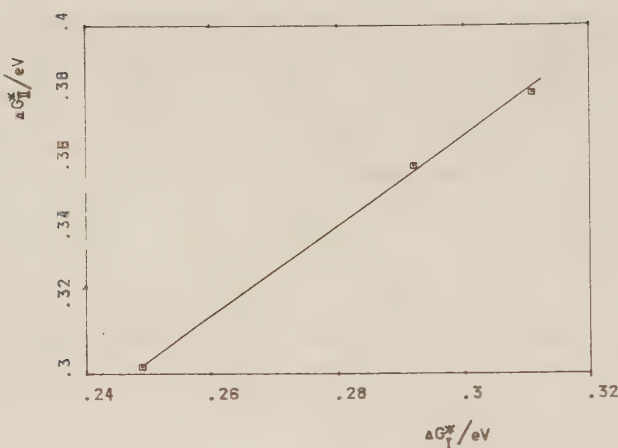


Abb. 22: Korrelation der ΔG_{II}^* mit den ΔG_I^* -Werten

4.5.6. Vergleich der k_{sII} -Werte in Acetonitril mit theoretischen Werten und Diskussion

Die meisten elektrochemischen Untersuchungen, die sich mit zweistufigen Redoxsystemen beschäftigen, kamen zum Schluß, daß die Reduktion vom negativ geladenen zum doppelt negativ geladenen Teilchen wesentlich langsamer erfolgt als die Reduktion des Neutralmoleküls. Nur von Cyclooctatetraen /27, 38/ und bei Carbodiimiden /137/ wird berichtet, daß hier die erste Elektronenübertragung langsamer erfolgt als die zweite.

Die im letzten Abschnitt gezeigte Proportionalität zwischen ΔG_{II}^* und ΔG_I^* legt die Vermutung nahe, daß der Einfluß der Leitsalzkationen auf den Elektronendurchschnitt bei der ersten und zweiten Reduktionsstufe auf dieselben Ursachen zurückzuführen ist. In Abschnitt 4.4.1. wurde dieser Effekt bei der ersten Reduktionsstufe mit einer Veränderung des Abstandes Elektrodenoberfläche - elektroaktives Teilchen während der Elektronenübertragung erklärt. Dieser Abstand Teilchen - Elektrode ist durch die Größe der Leitsalzkationen vorgegeben und sollte deshalb unabhängig davon sein, welche Ladung das Teilchen hat.

Die λ_1 -Werte von erster und zweiter Stufe sind nahezu gleich (siehe

Tabellen 16 und 23), die für λ_0 maßgeblichen Teilchenradien, bzw. die Ausdrücke $\sum \phi_i^2/r_i$ (siehe Gleichung (39)) können wohl auch gleichgesetzt werden, somit ergeben sich im Rahmen der Hückelnäherung gleiche Reorganisationsenergien für die erste und zweite Stufe.

Die Marcustheorie bietet folglich in der von Gleichung (65) beschriebenen Form keine Erklärung für die Verlangsamung des zweiten Elektronendurchtritts, wohl aber läßt die in Abschnitt 4.8.3. beschriebenen Proportionalität zwischen ΔG_{II}^* und $(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)$ vermuten, daß die stärker negativen Halbwellenpotentiale hierfür ursächlich verantwortlich sind.

Nach Gleichung (68) geht die Ionenpaarbildung additiv über den Term E in die Reorganisationsenergie mit ein:

$$E \sim 1/d$$

E ist abhängig vom Kontaktabstand d und hat somit den entgegengesetzten Effekt wie den, der experimentell beobachtet wird: bei kleineren Kationenradien ist E groß und somit auch ΔG_{II}^* groß.

Die Ionenpaarbildung hat aber auch eine Verschiebung der Halbwellenpotentiale zur Folge. Bei stärker negativen Redoxpotentialen, wie sie bei der zweiten Reduktionsstufe von Benzochinon vorliegen, ist ϕ_2 , das Potential der äußeren Helmholtzfläche im Sinne der Gouy-Chapman Theorie /138/ beträchtlich. Dieses Potential ϕ_2 läßt sich berechnen /139/:

$$\phi_2 = 2RT/2F \cdot \text{arc sinh} \left[-q_d / (8RTc_0 \epsilon \epsilon_0)^{1/2} \right] \quad (85)$$

wobei c_0 Elektrolytkonzentration

Die Ladung q_d der Doppelschicht ist durch Gleichung (86) gegeben /140/

$$q_d = \int_{E_z}^E C_d(\epsilon) d\epsilon \quad (86)$$

wobei E_z Nullladungspotential

$C_d(\epsilon)$ Doppelschichtkapazität

Für das System Acetonitril/0,1 M TEAP wurde von W.R. Fawcett und R.O. Loutfy /141/ an der Hg-Elektrode die Funktion $C_d(\epsilon)$ ermittelt.

C_d kann demnach in erster Näherung als potentialunabhängig angesehen werden:

$$q_d = C_d \cdot (E - E_z) = C_d \cdot E_r \quad (87)$$

wobei E_r dem Formalpotential des Redoxpaares in der rationalen Potentialskala entspricht. Goldelektroden haben etwas andere Nullladungspotentiale als Hg-Elektroden /142/, die Differenz zwischen den Nullladungspotentialen dieser Metalle ist aber unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel /143/, auch bei Au hat die Doppelschichtkapazität einen annähernd konstanten Wert über einen recht weiten Potentialverlauf /144/.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_s lassen sich dann korrigieren /145/:

$$k_s(\text{corr}) = k_s \exp((m - \alpha) F \cdot \phi_2 / RT) \quad (88)$$

wobei m : Ladung des reagierenden Teilchens

Aus dem annähernd symmetrischen Verlauf der Strom-Spannungskurve* läßt sich schließen, daß α etwa den Wert 0,5 besitzt. Die Größe $(m - \alpha)$ besitzt für die erste Reduktionsstufe somit ($m = 0$) den Wert -0,5; für die zweite Reduktionsstufe ($m = -1$) den Wert -1,5.

E_r der ersten Reduktionsstufe ist annähernd null /13/, weil das Halbwellenpotential von Benzochinon nicht weit vom Nullladungspotential entfernt ist /142/, während E_r für die zweite Reduktionsstufe Werte von -500 bis -700 mV erreicht, ϕ_2 ist deshalb bei der ersten Reduktionsstufe null, für die zweite Reduktionsstufe erreicht es hingegen Werte, die nicht mehr vernachlässigt werden können. Insgesamt läßt sich sagen, daß der Korrekturfaktor in Gleichung (88) für die erste Stufe etwa den Wert eins hat, während der Wert für die zweite Stufe durchaus erheblich sein kann. Die Abhängigkeit der Wertes ($\ln k_{\text{corr}} - \ln k_s$) vom Potential und dem Wert $(m - \alpha)$ als Parameter ist in Abb. 23 dargestellt. Aus Abb. 23 ist ersichtlich, daß bei stärker negativem Potential, was schwächere Ionenpaarbildung wegen größeren Leitsalz kationen als Ursache hat, der Korrekturfaktor in Gleichung (88) zunimmt.

Mit Hilfe der Gleichungen (85) und (87) läßt sich für ϕ_2 formulieren:

$$\phi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arc} \sinh(A \cdot E_r) = \frac{2RT}{F} \operatorname{arc} \sinh x = \frac{2RT}{F} \ln(x + \sqrt{x^2 + 1}) \quad (89)$$

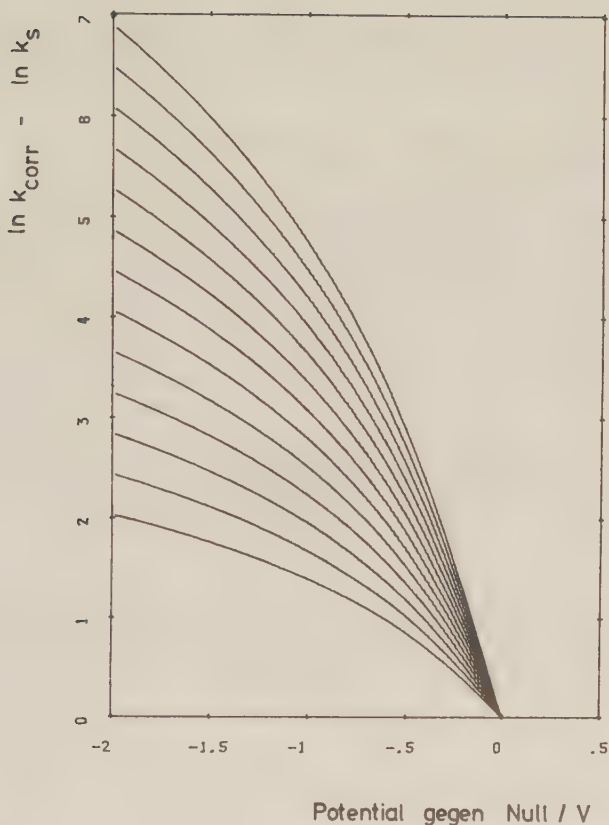


Abb. 23: Abhängigkeit $\ln k_{\text{corr}} - \ln k_s$ (siehe Gleichung (88)) vom Potential und der Größe $(m - \alpha)$ als Parameter für $-(m - \alpha)$: 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7
(von unten nach oben) $C_d = 10 \mu\text{F}$ (vgl. Tabelle 26)
 $C_{\text{Leitsalz}} = 0,1 \text{ M}$

Eingesetzt in Gleichung (88):

$$\frac{k_s(\text{corr})}{k_s} = e^{2(m-\alpha)\ln(x + \sqrt{x^2+1})} = (x + \sqrt{x^2+1})^{2(m-\alpha)} = (\sqrt{x^2+1} - x)^{-2(m-\alpha)}$$

(90)

Da $E_r \leq -500$ mV und $A \approx 2,3$ (für $c_{\text{Leitsalz}} = 0,1$ und $C_d = 10 \mu\text{F}$) ist $x < -1$, hierfür gilt:

$$\frac{k_s}{k_s(\text{corr})} = (-2x)^{2(m-\alpha)} = (-2AE_r)^{2(m-\alpha)} \quad (91)$$

Die doppelschicht korrigierten Werte lassen sich nach Marcus berechnen und mit den experimentellen k_s -Werten und dem Potential E_r korrelieren. Mit Hilfe der Gleichungen (6), (17) und (65) läßt sich formulieren:

$$\ln k_s(\text{corr}) = \ln Z - \frac{\Delta G_{th}^*}{RT} = \ln Z - B(1/a) + C(1/r_j) - D(1/r_j) - \lambda_i/4RT \quad (92)$$

wobei r_j kristallographischer Radius des Leitsalzkatons

$C(1/r_j)$ Abstandsparameter in Gleichung (64)

$D(1/r_j)$ berücksichtigt die Ionenpaarbildung gemäß Gleichung (68)

(hier $r_j + a \approx r_j$)

Wie Abb. 20 zeigt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln K_2$ und dem reziproken kristallographischen Radius des Leitsalzkatons r_j (siehe auch /126, 136/ deshalb folgt empirisch:

$$\ln K_2 \cdot c = F' + G'(1/r_j) \quad (93)$$

Aus Gleichung (78) folgt für $K_2 \cdot c > 1, K_3 = 0$:

$$E_r = E_{or} + RT/F \ln K_2 \cdot c = E_{or} + (RT/F)F' + (RT/F)G'(1/r_j) \quad (94)$$

$$E_r = F - G(1/r_j) \quad (95)$$

Weiterhin folgt:

$$\ln(-2AE_r) = \ln(2A) + \ln(-F) + \ln[1 - (G/F)(1/r_j)] \quad (96)$$

Für $(G/F)(1/r_j) \ll 1$ gilt:

$$\ln(-2AE_r) = \ln(2A) + \ln(-F) - G/F (1/r_j) \quad (97)$$

Gleichung (92) und Gleichung (97) werden in die logarithmierte Form von Gleichung (91) eingesetzt:

$$\ln k_s = \ln Z - \frac{\lambda_j}{4RT} - B(1/a) + C(1/r_j) - D(1/r_j) + 2(m-\alpha)\ln(-2F \cdot A) - 2(m-\alpha) G/F(1/r_j) \quad (98)$$

$$\ln k_s = K + (1/r_j) [C - D - 2(m-\alpha)G/F] \quad (99)$$

In der Größe C spiegelt sich der Abstand zur Elektrode wider, in der Größe D das Ausmaß der Ionenpaarbildung, während $G/F(m-\alpha)$ der Frumkinkorrektur zugeordnet werden kann. Alle drei Größen gehen in derselben Art und Weise in die Geschwindigkeitskonstante ein, sie müssen gleichermaßen mit $(1/r_j)$ multipliziert werden. Ein Vergleich mit den Resultaten für die erste Reduktionsstufe ermöglicht eine Abschätzung der Größen C, D und G/F .

Es besteht kein Anlaß anzunehmen, daß der Abstand des Radikalanions von der Elektrodenoberfläche während der Reduktion sich von dem des Neutralkmoleküls unterscheidet. Deshalb kann C der gleiche Wert wie in Abschnitt 4.6.3. zugeordnet werden.

Für D kann aufgrund der doppelten Ladung des Dianions angenommen werden, daß D hier auch doppelt so groß ist wie in Abschnitt 4.6.2. (siehe Gleichung (68)).

Wie Gleichung (95) zeigt, läßt sich G/F aus Steigung und Achsenabschnitt einer Auftragung E_r gegen $(1/r_j)$ bestimmen. Im vorliegenden Fall läßt sich dieser Wert ($E_r \approx E_{1/2}^{II}$) aus den Daten in Tabelle 20, Seite 80 abschätzen: $G/F = 1,4 \text{ \AA}$.

Für $m = -1$ und $\alpha = 0,5$ ergibt sich dann:

$$-2(m-\alpha)G/F = 3G/F = 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

C und D lassen sich nach Gleichung (65) und (68) (mit $q_2 = 2$) berechnen:

$$(C - D) = 6,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Insgesamt führt ein großer Radius des Leitsalzkatons zu folgenden drei Effekten:

1. Der Abstand des reaktiven Teilchens von der Elektrodenoberfläche während des Elektronentransfers steigt an, dadurch sinkt $(1/r_j) \cdot C$; k_s nimmt folglich ab.
2. Die Neigung zur Ionenpaarbildung nimmt ab, das Potential E_r wird stärker negativ, ϕ_2 sinkt, $(1/r_j) \cdot G/F$ sinkt ebenfalls, dies hat eine Verkleinerung von k_s zur Folge.
3. Die Neigung zur Ionenpaarbildung nimmt ab, dadurch sinkt $(1/r_j) \cdot D$, der additive Term, der in die Reorganisationsenergie eingeht; dieser Term für sich allein vergrößert k_s , doch wird er von den beiden anderen Effekten in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril bei weitem überkompensiert. C-D ist für ein Lösungsmittel konstant.

Rechnerisch ergibt für den Übergang TEAP zu TOAP als Leitsalz:

Effekt 1	+	3	vergrößern um den Faktor 7,0
Effekt 2			vergrößert um den Faktor 3,3

Insgesamt haben die Effekte 1 + 2 + 3 folglich eine Vergrößerung von k_s um den Faktor 23,1 zur Folge, dies deckt sich gut mit dem experimentell beobachteten Verhältnis $k_{sII}(\text{TEAP})/k_{sII}(\text{TOAP})$ von 22,5.

Das Verhältnis $k_{sI}(\text{TEAP})/k_{sII}(\text{TEAP})$ läßt sich mit Hilfe der Frumkin-korrektur bestimmen, aus Abb. 23 kann für $E_r = -495$ mV und $m = -1$ ein Wert von 11,0 ermittelt werden, der experimentelle Wert liegt bei 7,8 was eine recht gute Übereinstimmung ist, wenn man bedenkt, daß für die Doppelschichtkapazität ein einheitlicher, vom Leitsalz und vom Potential unabhängiger Wert eingesetzt wurde.

Eine exakte Betrachtung der Frumkin-Korrektur ist überhaupt weit schwieriger, da die Elektronenübertragungen an einer Elektrode stattfinden, auf deren Oberfläche sich hauptsächlich Leitsalzkatzen befinden /113/. Eine Modifizierung der Frumkin-korrektur für diesen ursprünglich nicht vorgesehenen Fall ist möglich. Von W.R. Fawcett /146/ wurden zu diesem Zweck Aktivitätskoeffizienten eingeführt, die sich direkt auf den Übergangszustand beziehen, auch A.N. Frumkin selbst /147/ hat seine Theorie dahingehend abgewandelt. Beide Ansätze scheinen jedoch für praktische Anwendungen wenig geeignet zu

sein, da sie Parameter enthalten, die sich nur schwer bestimmen oder abschätzen lassen.

Für die erste und zweite Stufe gilt gleichermaßen (Gleichung (92)):

$$\Delta G^{\star} = K + K'(1/r_j) \quad (100)$$

wobei K, K' Konstanten

Sowohl $\Delta G_I^{\star}$, als auch $\Delta G_{II}^{\star}$ sind linear abhängig von $(1/r_j)$, deshalb sind sie auch voneinander linear abhängig. Durch Eliminierung von $1/r_j$ folgt:

$$\Delta G_I^{\star} = \Delta G_{II}^{\star} (K_I'/K_{II}') + K_I - (K_{II}/K_{II}') K_I' \quad (101)$$

Die beobachtete Proportionalität zwischen $\Delta G_I^{\star}$ und $\Delta G_{II}^{\star}$ (siehe Tabelle 12) tritt auf, wenn gilt: $K_I/K_I' = K_{II}/K_{II}'$.

Auch die beobachtete Proportionalität zwischen $\Delta G_I^{\star}$ und $(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)$ (Tabelle 20) läßt sich auf ähnliche Weise erklären:

Gleichung (95): $E = F - G(1/r_j)$ läßt sich nach $(1/r_j)$ auflösen: $(1/r_j) = F/G - E/G$ und in Gleichung (100) einsetzen

$$\Delta G_{II}^{\star} = K_{II} - K_{II}'(F/G) - (K_{II}'/G) E \quad (102)$$

Manche Autoren bestreiten den Sinn der Doppelschichtkorrektur generell. So kam S. Aoyagi /148/ zum Ergebnis, daß der mit dem Frumkinschen Ansatz korrigierte Wert der zweiten Reduktionsstufe von Anthracen den 10^3 -fachen Wert des korrigierten Wertes der ersten Stufe besitzt. Dies steht jedoch im Widerspruch zu jedem theoretischen Ansatz und wird auch durch die ungefähre Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte dieser Arbeit widerlegt.

4.5.7. Die Abhängigkeit des k_{sII} -Wertes von Benzochinon vom Leitsalz in verschiedenen Lösungsmitteln

Tabelle 13 enthält die k_{sII} -Werte, die $\Delta G_{II}^{\star}$ -Werte sowie die Differenzen der Halbwellenpotentiale von erster und zweiter Reduktionsstufe. Die Werte für DMF/TMAP mußten bei -50°C gemessen werden, da die Durch-

trittsreaktion zu schnell war um k_{sII} bei Zimmertemperatur zu ermitteln.

Tabelle 13 k_{sII} , ΔG_{II}^* , ΔG_I^* , $E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I$, für verschiedene Lösungsmittel und Leitsalze

	$\frac{k_{sII}}{\text{cm s}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{II}^*}{\text{eV}}$	$\frac{\Delta G_I^*}{\text{eV}}$	$\frac{E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I}{\text{mV}}$	$\frac{\Delta G_{II}^*}{\Delta G_I^*}$	$\frac{\Delta G_{II}^*}{(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)e_0}$
DMF/TMAP	0,46 ^x (0,0009 bei -50°C)	0,242	0,227	-596	1,07	0,428
/TEAP	0,0046	0,360	0,274	-710	1,31	0,507
/TBAP	0,00083	0,404	0,292	-795	1,38	0,509
DMSO/TEAP	0,029	0,313	0,269	-855	1,16	0,315
Acetonitril/TEAP	0,045	0,302	0,249	-516	1,21	0,585

^x extrapoliert auf 25°C

Bei TEAP als Leitsalz nimmt $E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I$ in der Reihenfolge DMSO-DMF-Acetonitril ab. Das gleiche Resultat ist bereits von W.R. Fawcett /111/ sowie von T. Fujinaga /132/ an den beiden Lösungsmitteln DMF und Acetonitril beschrieben worden und von W.R. Fawcett auf die geringere Basizität von Acetonitril zurückgeführt worden. Lösungsmittel höherer Basizität, oft ausgedrückt durch größere Donorzahlen DN vermögen Kationen besser zu solvatisieren, was sich beispielsweise auch in höheren Stokeschen Radien von Tetraalkyl- oder Alkalikationen äußert /111/.

Wie Tabelle 14 zeigt, sinken die Halbwellenpotentiale mit den Donorzahlen in der Reihenfolge DMSO-DMF-Acetonitril, ein Effekt, der bei der ersten Reduktionsstufe von Benzochinon nicht beobachtet werden konnte (vergleiche Abschnitt 4.2.).

Dagegen kann bei der zweiten Reduktionsstufe ein Zusammenhang der Halbwellenpotentiale mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ und dem Dimrothschen Polaritätsparameter $E_T(30)$, wie er bei der ersten Reduktionsstufe auftrat, nicht festgestellt werden.

Die ΔG_{II}^* -Werte in DMF nehmen bei fallendem Leitsalradius drastisch ab, was sich hier aber im Gegensatz zu Acetonitril auch in einer Abnahme des Verhältnisses $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$ äußert. Ebenfalls im Gegensatz zu Acetonitril ist der Wert $\Delta G_{II}^*/(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)$ nicht konstant und nimmt mit sinkendem

Radius des Leitsalzkatons ab.

Tabelle 14 Einfluß der Basizität der Lösungsmittel auf die Halbwellenpotentiale der zweiten Reduktionsstufe von Benzochinon (Leitsalz : TEAP)

	ΔG_{II}^*	$(E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^I)/mV$	DN	ϵ	$E_T(30)$
DMSO	0,313	-855	29,8	48,9	45,0
DMF	0,360	-710	26,6	36,7	43,8
Acetonitril	0,302	-516	14,1	37,5	46,3

Auch bei den ΔG_{II}^* -Werten (siehe Tabelle 14) mit TEAP als Leitsalz läßt sich für die Lösungsmittel DMF, Acetonitril, DMSO kein Verlauf feststellen, der mit den Formalpotentialen bzw. der Basizität des Lösungsmittels einfach zu erklären wäre.

Dies erstaunt wenig, da auch die Doppelschichtkapazitäten in den einzelnen Lösungsmitteln etwas unterschiedlich /25, 112/ sind und die Größe einer Frumkinkorrektur (C_d steht im Exponenten !) hiervon entscheidend beeinflußt wird.

4.6. Die Abhängigkeit des k_{SI} -Wertes von der Struktur der Chinone (gemessen in DMF/TBAP)

Die Abhängigkeit des k_{SI} -Wertes von der Struktur organischer Verbindungen ist bereits öfters untersucht worden. Bei chinoiden Systemen liegen Arbeiten von D.H. Evans /21/ und M. Sharp /20/ vor, die jeweils aber nur drei bis vier verschiedene Chinone betrachten.

In der vorliegenden Arbeit wurden 13 verschiedene Chinone teilweise recht unterschiedlicher Molekülgröße und Struktur untersucht. Die Ergebnisse in DMF als Lösungsmittel und TBAP als Leitsalz sind in Tabelle 15 veranschaulicht. Die k_{SI} -Werte der polycyclischen Verbindungen wurden größtenteils bei -50°C gewonnen, da die Elektronenübertragung zu schnell war, um bei 25°C mit der nötigen Genauigkeit ermittelt zu werden. Diese k_{SI} -Werte sind daher nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, wohingegen die aus den k_{SI} -Werten errechneten ΔG_I^* -Werte (Gleichung (6)) eine Möglichkeit des direkten Vergleiches bieten.

Tabelle 15 k_{SI} , ΔG_I^* , der Stoßzahl Z von verschiedenen Chinonen in DMF/0,1 M TBAP

Substanz	$k_{SI}/\text{cm s}^{-1}$	$\vartheta/^{\circ}\text{C}$	$Z/\text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_I^*/\text{eV}$
Benzochinon	0,065	25	6042	0,292
2,5-Dimethyl~	0,11	25	5384	0,276
2,6-Dimethyl~	0,12	25	5384	0,274
Tetramethyl~	0,078	25	4903	0,282
Tetrafluor~	0,012	25	4681	0,329
2,6-Dichlor~	0,037	25	4719	0,300
Tetrachlor~	0,036	25	4003	0,297
Tetrabrom~	0,055	25	3051	0,279
1,4-Naphtochinon	0,023	-41	4408	0,242
2-Methyl~	0,042	-50	4412	0,221
Vitamin K ₁	0,0215	-50	2258	0,221
Anthrachinon	0,018	-50	3760	0,234
Naphthacenchinon	0,041	-50	2831	0,213

ΔG^* sinkt für wachsende Molekülgröße wie es die Marcustheorie verlangt. Auffällig sind die hohen ΔG^* -Werte der fluor- und chloresubstituierten Verbindungen.

4.6.1. Berechnung der theoretischen ΔG_I^* -Werte mit Hilfe der Marcustheorie

Die theoretischen ΔG^* -Werte wurden aus innerer und äußerer Reorganisationsenergie berechnet.

Die innere Reorganisationsenergie λ_i wurde mit Hilfe der Gleichungen (18)-(23) errechnet und in Tabelle 16 dargestellt; sie hängt vor allem von der Ringgröße ab und ist ziemlich unabhängig von anhängenden Substituenten.

Tabelle 16 λ_i^I der ersten Reduktionsstufe von verschiedenen Chinonen

Substanz	λ_i /eV
Benzochinon	0,1033
2,5-Dimethyl~	0,1067
2,6-Dimethyl~	0,1069
Tetramethyl~	0,1067
Tetrafluor~	0,1009
2,6-Dichlor~	0,1018
Tetrachlor~	0,1004
Tetrabrom~	0,0995
Naphtochinon	0,0791
2-Methyl~	0,0788
Vitamin K ₁	0,0780
Anthrachinon	0,0636
Naphthacenchinon	0,0567

Die äußere Reorganisationsenergie λ_o wurde nach dem sphärischen Modell mit Hilfe von Gleichung (27) mit $1/R' = 0$ berechnet (Tabelle 17). Die hierzu nötigen Molekülradien wurden nach Gleichung (28) aus den Molvolumina, d.h. aus den Dichten /149-158/ und den Molmassengewichten bestimmt.

Tabelle 17 Die Dichte ρ , die Molmasse MG, der nach Gleichung (28) errechnete Radius a des Moleküls, sowie die daraus nach Gleichung (27) errechnete äußere Reorganisationsenergie λ_0 für verschiedene Chinone

Substanz	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	Literatur	MG	$a / \text{\AA}$	$1/4 \lambda_0 / \text{eV}$
Benzochinon	1,318	149	108	3,19	0,261
2,5-Dimethyl~	1,28	150	136	3,48	0,237
2,6-Dimethyl~	1,25	151	136	3,51	0,237
Tetramethyl~	1,209	152	164	3,77	0,221
Tetrafluor~			180	3,30 ⁺	0,252
2,6-Dichlor~	1,654	157	177	3,49	0,239
Tetrachlor~	1,953	158	246	3,68	0,226
Tetrabrom~			424	3,85 ⁺	0,216
Naphtochinon	1,422	153	158	3,53	0,236
2-Methyl~	1,326	154	172	3,72	0,224
Vitamin K ₁	0,967 *	155	451	5,70	0,146
Anthrachinon	1,419	156	208	3,87	0,215
Naphthacenchinon	1,42 ⁺		258	4,16	0,200

* Flüssigkeit ⁺ geschätzt

Weiterhin wurde λ_0 in derselben Weise wie in Abschnitt 4.4.2 mit Gleichung (65) nach dem Mehrsphärenmodell aus den Spindichten Tabelle 20, Spalte 3-5, den Radien der einzelnen Sphären (Tabelle 20, Spalte 6, 10) sowie dem kristallographischen Radius von TBA⁺ berechnet und in Tabelle 20, Spalte 11 dargestellt.

Als Radius der Sauerstoffsphäre wurde auch hier die halbe Höhe eines konjugierten π -Systems angenommen (1,7 $\text{\AA}$). Als Radius für den Ring wurde das arithmetische Mittel aus Länge ($a = 2,5 \text{\AA}$), Höhe ($b = 1,7 \text{\AA}$) und Breite (c) genommen. Die Breite des Ringes wurde aus den Bindungslängen und den van der Waals Radien (siehe Tabelle 18) berechnet.

Tabelle 18 Verwendete van der Waals Radien

Wasserstoff	1,2 Å
Sauerstoff (im π -System)	1,7 Å
Fluor	1,45 Å
Chlor	1,8 Å
Brom	1,95 Å
Halbe Dicke des Aromaten	1,7 Å

Die Spindichten der einzelnen Sphären wurden aus den Hückel-Koeffizienten errechnet; bemerkenswert ist, daß die Spindichte am Sauerstoff hauptsächlich von der Zahl der am delokalisierten System beteiligten C-Atome abhängt; anhängende Methylgruppen, sowie Halogensubstituenten am Ring verändern die Spindichte nur wenig, obwohl diese induktiv (im Fall der Methylgruppe) oder mesomer und induktiv (im Fall der Halogensubstitution) durch entsprechende Störparameter (siehe Tabelle 19) /159/ berücksichtigt wurden. Der Parameter h_A steht hierbei für eine Änderung des Coulombintegrals α durch das Heteroatom A: $\alpha_A = \alpha + h_A \beta$; k_{C-A} beschreibt die Änderung des Resonanzintegrals β durch ein Heteroatom: $\beta = k_{C-A} \beta$.

Tabelle 19 Störparameter für die Hückelrechnung

	h_O	k_{C-O}	h_X	k_{C-X}
Benzochinon	1,6	1,2	-	-
Methylbenzochinone	1,6	1,2	-0,3	-
Tetrafluor~	1,6	1,2	3,0	0,7
Chlorbenzochinone	1,6	1,2	2,0	0,4
Tetrabrom~	1,6	1,2	1,5	0,3
Bi- und Polycyclische Chinone	1,2	1,3	-	-
2-Methylnaphtochinon	1,2	1,3	-0,3	-
Vitamin K ₁	1,2	1,3	-0,4/-0,3	-

In Tabelle 20 sind die Spindichten der Sauerstoffsphären (Spalte 3,4) sowie der Ringe (Spalte 5) dargestellt.

Tabelle 20 Berechnung von λ_0 nach dem Mehrsphärenmodell. Die Spindichten ρ_1, ρ_2 der Sauerstoffatome, die Spindichte des Rings ρ_R' , die äußere Reorganisationsenergie λ_0 . Die Radien: r_1 = Radius der Sauerstoffsphäre, r_a, r_b, r_c = Halbachsen des Rings nach Abb. (14), r_3 = mittlerer Radius des Rings.

	ρ_1^2	ρ_2^2	$\rho_R'^2$	r_1/λ	r_a/λ	r_b/λ	r_c/λ	r_3/λ	$1/4 \lambda_0/\text{ev}$
Benzochinon (=1)	0,151	0,151	0,698	1,7	3,4	2,5	1,7	2,55	0,271
2,5-Dimethyl- (=2)	0,146	0,146	0,708	1,7	4,05	2,5	1,7	2,75	0,254
2,6-Dimethyl- (=3)	0,172	0,127	0,701	1,7	4,05	2,5	1,7	2,75	0,255
Tetramethyl- (=4)	0,148	0,148	0,703	1,7	4,7	2,5	1,7	3,0	0,237
Tetrafluor- (=5)	0,146	0,146	0,706	1,7	3,9	2,5	1,7	2,7	0,258
Dichlor- (=6)	0,156	0,142	0,702	1,7	4,0	2,5	1,7	2,75	0,255
Tetrachlor- (=7)	0,147	0,147	0,706	1,7	4,6	2,5	1,7	2,95	0,240
Tetrabrom- (=8)	0,146	0,146	0,707	1,7	4,9	2,5	1,7	3,05	0,233
Naphtochinon (=9)	0,156	0,156	0,688	1,7	4,6	2,5	1,7	2,95	0,243
2-Methyl- (=10)	0,172	0,141	0,687	1,7	4,9	2,5	1,7	3,05	0,237
Vitamin K ₁ (=11)	0,167	0,145	0,688	1,7	5,3	2,5	1,7	3,15	0,231
Anthrachinon (=12)	0,133	0,133	0,735	1,7	5,8	2,5	1,7	3,35	0,209
Naphtacenchinon (=13)	0,123	0,123	0,755	1,7	7,1	2,5	1,7	3,75	0,184

4.6.2. Vergleich der theoretischen und experimentellen ΔG^* -Werte

In Abb. 24 sind die experimentellen Werte von ΔG^* gegen die mit Hilfe des sphärischen Modells ermittelten theoretischen ΔG^* -Werte aufgetragen.

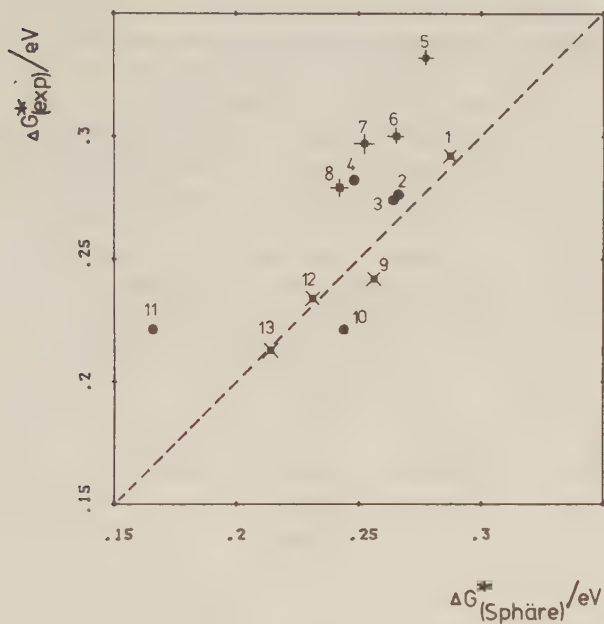


Abb. 24: Vergleich des experimentellen ΔG^* -Werte mit den nach dem sphärischen Modell ermittelten theoretischen ΔG^* -Werten; Zahlen siehe Tabelle 20, × unsubstituierte Verbindungen, ● Methylsubstituierte Verbindungen, ◆ Halogensubstituierte Verbindungen

In Abb. 25 sind die experimentellen ΔG^* -Werte gegen die, mit Hilfe des Mehrsphärenmodells ermittelten ΔG^*_{th} -Werte aufgetragen (vgl. Gleichung (65)).

Bei den unsubstituierten Verbindungen stimmen mit Ausnahme des Naphtochinons, das als einziges ein nennenswertes Dipolmoment besitzt, theoretische und experimentelle Werte recht gut überein, wobei beim

sphärischen Modell die Übereinstimmung sogar deutlich besser ist als beim Mehrsphärenmodell. Bei den methylsubstituierten Verbindungen stimmen die Werte des Mehrsphärenmodells jedoch etwas besser mit den experimentellen Werten überein.

Im Fall des Vitamins K_1 , das eine anhängende Kette mit 20 C-Atomen besitzt, ergibt sich aus dem Molvolumen ein entsprechend großer Teilchenradius von 5,7 Å. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß eine lange anhängende Kette, innerhalb der die Ladung des Anions nicht delokalisiert werden kann einen wesentlichen Einfluß auf die Wechselwirkung des Radikalanions mit dem Lösungsmittel besitzt. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, daß für Vitamin K_1 derselbe ΔG^* -Wert gemessen wurde, wie für Methylnaphthochinon.

Um diese Erkenntnis zu berücksichtigen, wurde für die Berechnung des Ringradius nur das erste Glied der C_{20} -Kette herangezogen.

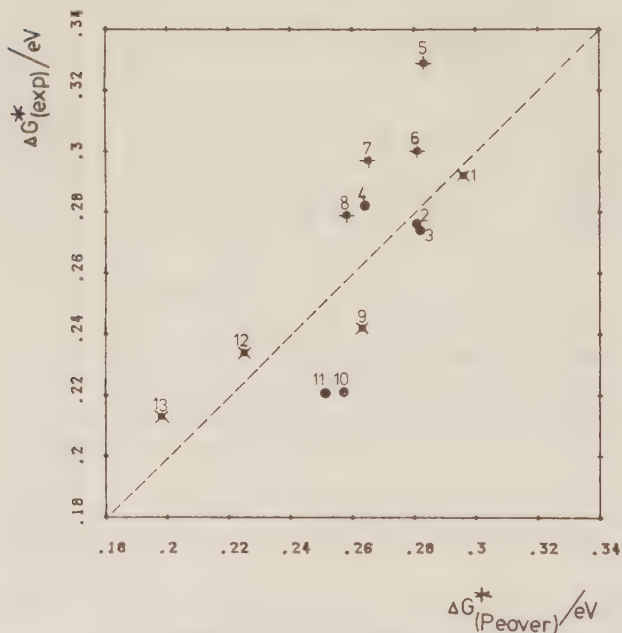


Abb. 25: Vergleich der experimentellen ΔG^* -Werte mit den, nach dem Mehrsphärenmodell ermittelten theoretischen ΔG^* -Werten

Zahlen siehe Tabelle 20, X unsubstituierte Verbindungen

● Methylsubstituierte Verbindungen, ▲ Halogensubstituierte Verbindungen

Bei dem chlor- und fluorsubstituierten Verbindungen liegen die experimentellen ΔG^* -Werte deutlich über den theoretischen, aber hier liefert das Mehrsphärenmodell eine merklich bessere Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Werten

Der induktive Effekt der anhängenden Substituenten scheint einen unmittelbaren Einfluß auf k_s zu haben, es sinkt für steigenden -I-Effekt:

	Tetramethylbenzochinon	Benzochinon	Tetrabrom-	Tetrachlor-	Tetrafluor-
$k_s/\text{cm s}^{-1}$	0,078	0,065	0,055	0,036	0,012
	+ I-Effekt ← ————— → - I-Effekt				

Tabelle 21 Vergleich der experimentellen ΔG^* -Werte, der theoretischen nach dem Einsphärenmodell, sowie der nach dem Mehrsphärenmodell errechneten ΔG_{th}^* -Werte.

	$k_s/\text{cm s}^{-1}$	$Z/\text{cm s}^{-1}$	ΔG_{exp}^*	ΔG_{sph}^*	ΔG_{Peover}^*
Benzochinon	0,065	6042	0,292	0,287	0,296
2,5-Dimethyl-	0,11	5384	0,276	0,266	0,281
2,6-Dimethyl-	0,12	5384	0,274	0,264	0,282
Tetramethyl-	0,078	4903	0,282	0,248	0,264
Tetrafluor-	0,012	4681	0,329	0,277	0,283
Dichlor-	0,037	4719	0,300	0,265	0,281
Tetrachlor-	0,036	4003	0,297	0,252	0,265
Tetrabrom-	0,055	3051	0,279	0,241	0,258
Naphtochinon	0,023*	4408	0,242	0,256	0,263
2-Methyl-	0,042 [‡]	4412	0,221	0,244	0,257
Vitamin K ₁	0,0215 [‡]	2258	0,221	0,166	0,251
Anthrachinon	0,018 [‡]	3760	0,234	0,231	0,225
Naphthacenchinon	0,041 [‡]	2831	0,213	0,214	0,198

* Wert bei -41°C ‡ Werte bei -50°C

Dieser induktive Effekt der anhängenden Substitution kann mit Hilfe der Marcustheorie nicht erklärt werden. Wenn anstatt der k_{sI} -Werte die ΔG_I^* -Werte aus Tabelle 21 betrachtet werden, so ergibt sich eine andere Reihenfolge, die Bromverbindung hat hier aufgrund des hohen Molekularge-

wichtiges und des damit verbundenen niedrigen Wertes der Stoßzahl Z einen kleineren ΔG_I^* -Wert als Tetramethylbenzochinon und unsubstituiertes Benzoquinon (siehe Tabelle 21). Wenn man allerdings die Stoßzahl Z nicht aus der kinetischen Gastheorie berechnet, sondern stattdessen einen, von der Masse unabhängigen Wert von 10^4 cm/s annimmt, ergibt sich für ΔG^* der gleiche unmittelbare Zusammenhang mit dem induktiven Effekt des Substituenten wie man ihn auch für k_s beobachten kann.

4.6.3. Der Vergleich mit k_{ex} -Werten aus der ESR-Spektroskopie

ESR-spektroskopisch gemessene Geschwindigkeitskonstanten von Elektronenaustauschreaktionen können über ihre freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^*(hom)$ mit der freien Aktivierungsenthalpie für heterogene Elektronenübertragungen verknüpft werden (siehe Abschnitt 2.5). Abb. 26 zeigt für verschiedene Chinone eine Auftragung von $\Delta G^*(hom)$ gegen $\Delta G^*(het)$. Die hierzu nötigen k_{exc} -Werte wurden von G. Stiegler /87/ in Ethanol/0,03 TBABr ESR-spektroskopisch durch Linienverbreiterung gemessen, $\Delta G^*(het)$ bezieht sich auf die Werte in Tabelle 15, die in DMF/0,1 TBAP gemessen wurden.

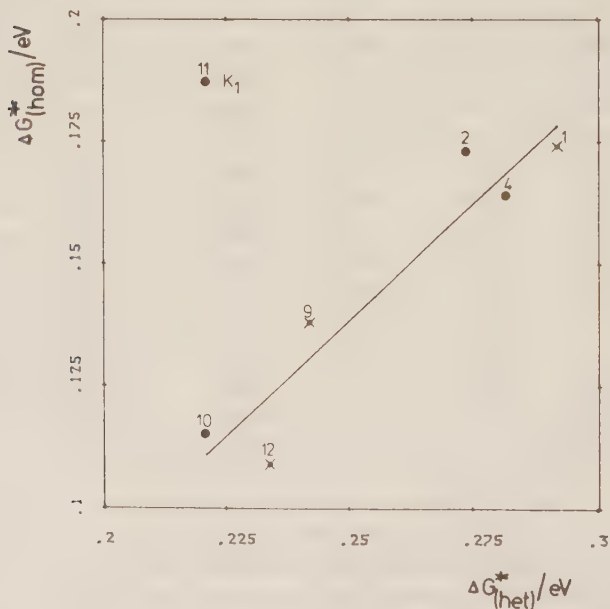


Abb. 26: Vergleich von $\Delta G^*(hom)$ mit $\Delta G^*(het)$ für verschiedene Verbindungen
Symbole siehe Abb. 24, Zahlen siehe Tabelle 20

Mit Ausnahme von Vitamin K₁ (Punkt II in Abb. 26) ergibt sich ein recht guter linearer Zusammenhang. Als Steigung der Regressionsgeraden in Abb. 26, die unter Auslassung des Wertes von Vitamin K₁ errechnet wurde, ergibt sich:

$$\partial(\Delta G^*(\text{hom}))/\partial(\Delta G^*(\text{het})) = 1,06 \quad (103)$$

Ein Vergleich mit Lösungsmitteldaten liefert: (Index 1 für Ethanol; Index 2 für DMF):

$$(1/n_1^2 - 1/\epsilon_1) / (1/n_2^2 - 1/\epsilon_2) = 1,08$$

Hieraus folgt mit Gleichung (49):

$$\frac{\Delta G^*(\text{hom}) - \lambda_i/4}{\Delta G^*(\text{het}) - \lambda_i/4} = 1,08 \frac{(1/a)}{(1/a - 1/R')} \quad (104)$$

für $\lambda_i/4 \ll \Delta G^*$ und $1/R' = 0$ ergibt sich:

$$\left(\frac{\Delta G^*(\text{hom})}{\Delta G^*(\text{het})} \right) = 1,08 \quad (105)$$

Die experimentelle Steigung der Geraden $\partial(\Delta G^*(\text{het}))/\partial(\Delta G^*(\text{hom}))$ stimmt sehr gut mit diesem theoretischen Wert überein, was erstaunt, wenn man bedenkt, daß die ESR-spektroskopischen Daten in einem protischen Lösungsmittel ermittelt wurden.

Ethanol kann in spezifischer Weise durch H-Brückenbindung mit den Chinonen in Wechselwirkung treten, genauso ist eine solche Wechselwirkung mit den Radikalanionen möglich.

Um eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden zu können, ist eine bestimmte Orientierung der Lösungsmittelmoleküle nötig (O...H-O-R), diese Orientierung ist bei Edukt und Produkt etwa dieselbe. Durch λ_0 wird aber eben die Umorientierung vor allem der Lösungsmittelmoleküle beschrieben, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft der reaktiven Teilchen befinden. Wenn sich nun ein Teil der Solvatmoleküle garnicht umorientiert, weil die Orientierung bereits durch die H-Brückenbindung festgelegt ist, so wird dies einen unmittelbaren und möglicherweise nicht unerheblichen Einfluß auf λ_0 haben, vor allem deshalb, weil die Wechselwirkung der Sauerstoff-

sphären mit dem Lösungsmittel ohnehin den größten Anteil an λ_0 besitzt. Bei Semichinon ist die Spindichte (siehe Tabelle 20) an den Sauerstoffatomen recht hoch, d.h. das Sauerstoffatom trägt einen recht hohen Teil der negativen Ladung, die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung wird sich deshalb in Edukt und Produkt etwas unterscheiden. Quantitativ könnte dies durch Berücksichtigung der an der H-Brückenbindung beteiligten Lösungsmittelmoleküle bei der Berechnung von λ_i erfaßt werden. Dies würde aufwendige quantenmechanische Berechnungen erfordern und wäre wegen des ohnehin geringen Beitrags von λ_i sicherlich wenig sinnvoll.

Ein protisches Lösungsmittel sollte folglich aufgrund der H-Brücken eine kleinere äußere Reorganisationsenergie besitzen als ein aprotisches Lösungsmittel mit gleicher Dielektrizitätskonstante und gleichem Brechungsindex. Diese Abnahme von λ_0 gegenüber aprotischen Lösungsmitteln sollte für Chinone unterschiedlicher Struktur etwa gleich bleiben, denn die Spindichten der Sauerstoffatome sind ziemlich unabhängig von der Struktur (vgl. Tabelle 20). Der Beitrag, den die Wechselwirkung der Sauerstoffsphären mit dem Lösungsmittel zu λ_0 liefert, sollte deshalb etwa konstant sein, die Verminderung dieses Beitrages durch H-Brückenbindung sollte deshalb auch unabhängig von der Struktur des Chinons sein. Somit läßt sich formulieren:

$$\Delta G^*_{\text{(protisch)}} = \Delta G^*_{\text{(aprotisch)}} - C \quad (106)$$

wobei C Konstante

hieraus folgt:

$$\lambda_0(\text{protisch, hom}) = e_0^2 / 16\pi\epsilon_0 (1/n_1^2 - 1/\epsilon_1)(1/a) - 4C \quad (107)$$

mit $\lambda_0(\text{aprot, het}) = e_0^2 / 16\pi\epsilon_0 (1/n_2^2 - 1/\epsilon_2)(1/a - 1/R)$ folgt:

$$\lambda_0(\text{prot, hom}) = \frac{(1/n_1^2 - 1/\epsilon_1)(1/a)}{(1/n_2^2 - 1/\epsilon_2)(1/a - 1/R)} \lambda_0(\text{aprot, het}) - 4C \quad (108)$$

mit $1/R = 0$ folgt DMF und Ethanol:

$$\lambda_0(\text{prot, hom}) = 1,08 \cdot \lambda_0(\text{aprot, het}) - 4C \quad (109)$$

oder

$$\Delta G^*(\text{prot, hom}) = 1,08 \cdot \Delta G^*(\text{aprot, het}) - 0,02 \cdot \lambda_1 - C \quad (110)$$

da $0,02 \cdot \lambda_1 < 0,003 \text{ eV}$ (Fehlergrenze):

$$\Delta G^*(\text{prot, hom}) = 1,08 \cdot \Delta G^*(\text{aprot, het}) - C \quad (111)$$

Aus Abb. 26 ergibt sich empirisch:

$$\Delta G^*(\text{hom}) = 1,06 \cdot \Delta G^*(\text{het}) - 0,128 \text{ eV} \quad (112)$$

Wie schon erwähnt, stimmen theoretisch berechnete und experimentelle Steigung der Kurve sehr gut überein, diese Übereinstimmung wird auch nicht durch die Betrachtung der H-Brückenbindung beeinträchtigt.

Der Achsenabschnitt von $-0,128$ entspricht der Abschirmkonstante in Gleichung (106), bzw. (111): $C = 0,128 \text{ eV}$.

Nach dem Mehrsphärenmodell setzt sich λ_0 aus Beiträgen zusammen, die die Wechselwirkung der einzelnen Sphären mit dem Lösungsmittel beschreiben. Für den Anteil L an ΔG^* , der durch die zwei Sauerstoffsphären hervorgerufen wird, gilt:

$$L = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \cdot 2 \cdot \frac{q_0^2}{r_0} \quad (113)$$

wobei q_0 Spindichte am Sauerstoffatom $q_0^2 \approx 0,15$
 r_0 Radius der Sauerstoffsphäre $r_0 = 1,7 \text{ \AA}$

Für $(1/n^2 - 1/\epsilon) = 0,499$ (Ethanol) ergibt sich $L = 0,158 \text{ eV}$.

Bei einem protischen Lösungsmittel wie Ethanol ist ΔG^* um den Beitrag der Konstanten $C = 0,128$ vermindert. Daher wäre von der Reorganisationsenergie L nur noch ein Restbetrag von $0,03 \text{ eV}$ übrig, d.h. der Beitrag von L würde sich gegenüber aprotischen Lösungsmitteln um mehr als 75% vermindern. Dieser Betrag erscheint hoch, ein Effekt in dieser Größenordnung wäre aber durchaus denkbar.

Bei der Berechnung von Steigung und Achsenabschnitt aus Abb. 26 wurden die Werte von Vitamin K_1 nicht berücksichtigt, das abweichende Verhalten dieser Verbindung ist sicherlich mit der langen anhängenden C_{20} -Kette

in Zusammenhang zu bringen. Im homogenen Fall ist eine Annäherung der Reaktanden hierdurch erschwert, dies erhöht den Reaktionsabstand d , was nach Gleichung (47) eine Erhöhung von $\Delta G^*(\text{hom})$ zur Folge hat. Im heterogenen Fall hingegen wäre eine Orientierung der Kette weg von der Elektrode denkbar, die die Annäherung des Teilchens kaum erschwert.

4.7. Die Abhängigkeit des k_{sII} -Wertes von der Struktur der Chinone (gemessen in DMF/TBAP)

Auch die k_s -Werte der zweiten Reduktionsstufe wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen, sie sind deshalb nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. Die aus ihnen errechneten ΔG_{II}^* -Werte hingegen können die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{sII} von der Struktur recht gut beschreiben. Die gemessenen k_{sII} -Werte und die hieraus errechneten ΔG_{II}^* -Werte sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22 k_{sII} , ΔG_{II}^* für verschiedene Chinone in DMF/0,1 M TBAP

	$\vartheta/^{\circ}\text{C}$	$k_{sII}/\text{cm s}^{-1}$	$\Delta G_{II}^*/\text{eV}$
Benzochinon	25	0,00083	0,404
Tetrafluorbenzochinon	25	0,0045	0,354
Dichlorbenzochinon	25	0,0087	0,337
Tetrabrombenzochinon	25	0,027	0,297
Naphtochinon	-41	0,00072	0,285
Vitamin K ₁	-50	0,0017	0,269
Anthrachinon	-50	0,0030	0,268
Naphthacenchinon	-50	0,0044	0,256

Von den substituierten Verbindungen wurden nur eine methylsubstituierte (Vitamin K₁) sowie halogensubstituierte Verbindungen stellvertretend für andere Substanzen vermessen.

Es ergibt sich qualitativ der gleiche Verlauf wie bei der ersten Reduktionsstufe, auch bei der zweiten Reduktionsstufe sind die ΔG^* -Werte für größere Chinone niedriger.

4.7.1. Der Vergleich mit theoretischen Werten aus der Marcustheorie

Die innere Reorganisationsenergie λ_i^{II} wurde mit Hilfe der Gleichungen (18) - (23) für jede Verbindung errechnet und in Tabelle 23 dargestellt.

Die λ_i^{II} -Werte unterschieden sich nur unwesentlich von den λ_i^I -Werten, was wenig verwundert, da λ_i aus Kraftkonstanten der einzelnen Bindungen, sowie den Differenzen der Bindungslängen von Edukt und Produkt berechnet

Tabelle 23 Die innere Reorganisationsenergie λ_i^{II} für verschiedene Chinone

	λ_i^{II}/eV
Benzochinon	0,1038
Tetrafluor	0,1016
Dichlor	0,1024
Tetrabrom	0,1000
Naphtochinon	0,0800
Vitamin K ₁	0,0794
Anthrachinon	0,0646
Naphthacenchinon	0,0577

wird. Die Kraftkonstanten für die Berechnung von λ_i^I und λ_i^{II} unterscheiden sich nicht sehr, für die Bindungslängen q gilt (vgl. Gleichung (19), (21))

$$\begin{aligned} q_M &= a + b \log (p_R - C_i C_j + 1) \\ q_R &= a + b \log (p_R + 1) \\ q_D &= a + b \log (p_R + C_i C_j + 1) \end{aligned} \quad (114)$$

wobei q_M, q_R, q_D Bindungslängen von Neutralmolekül, Radikalanion und Dianon

a, b Konstanten

p_R Bindungsordnung im Radikalanion

C_i, C_j Hückelkoeffizienten der benachbarten Atome i, j im halbbesetzten Orbital des Radikalanions

weiterhin gilt:

$$\begin{aligned} q_{M,R} &= q_M - q_R = b \log (p_R - C_i C_j + 1) - b \log (p_R + 1) \\ q_{R,D} &= q_R - q_D = b \log (p_R + 1) - b \log (p_R + C_i C_j + 1) \end{aligned} \quad (115)$$

da $(C_i C_j) \ll (p_R + 1)$ gilt:

$$\begin{aligned} q_{M,R} &= -b \frac{C_i C_j}{p_R + 1} \\ q_{R,D} &= -b \frac{C_i C_j}{p_R + 1} \end{aligned} \quad (116)$$

Die Unterschiede in den Bindungslängen beim Übergang Neutalmolekül-Radikalanion, sowie beim Übergang Radikalanion-Dianon sind somit gleich, was zur Folge hat, daß im Rahmen der benutzten Näherung auch die λ_i^{II} -Werte mit den λ_i^I -Werten übereinstimmen sollten.

Da das zweite Elektron in dasselbe Orbital gelangt wie das erste, sind auch die Unterschiede in den Ladungen der einzelnen Sphären bei der ersten und zweiten Reduktionsstufe gleich. Auch die Teilchen- bzw. Sphärenradien von Radikalanion und Dianion sind etwa gleich, λ_0^{II} sollte deshalb den gleichen Wert besitzen wie λ_0^I .

In Abb. 27 sind die experimentellen Werte von ΔG_{II}^* aus Tabelle 22 gegen die theoretischen ΔG^* -Werte aus Tabelle 21, die nach dem Einsphärenmodell berechnet wurden aufgetragen.

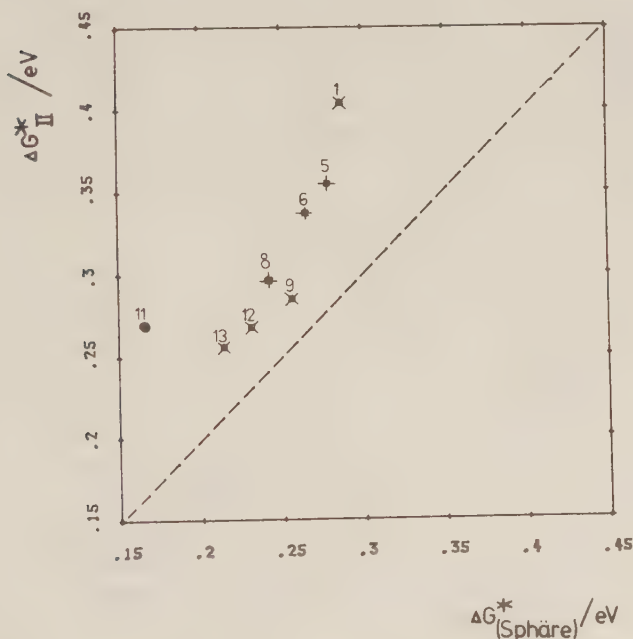


Abb. 27: Der Vergleich von experimentellen ΔG_{II}^* -Werten mit theoretisch errechneten ΔG^* -Werten (nach dem Einsphärenmodell)

Abb. 28 zeigt die experimentellen ΔG_{II}^* -Werte aus Tabelle 24 aufgetragen gegen die nach dem Mehrsphärenmodell berechneten ΔG^* -Werte aus Tabelle 21.

In beiden Fällen sind die experimentellen ΔG^* -Werte weit höher als die theoretisch berechneten, doch haben Verbindungen mit hohen ΔG_{th}^* -Werten oft auch einen hohen experimentellen ΔG^* -Wert. Für das Abweichen von den erwarteten theoretischen Werten kommt in erster Linie die Verlangsamung des Elektronendurchtrittes aufgrund der Aufladung der äußeren Helmholtzfläche in Frage. Dieser Effekt kann wie in Abschnitt 4.5.5. anhand des Systems Benzochinon/Acetonitril gezeigt wurde ein Abweichen vom theoretischen Wert in dieser Größenordnung erklären.

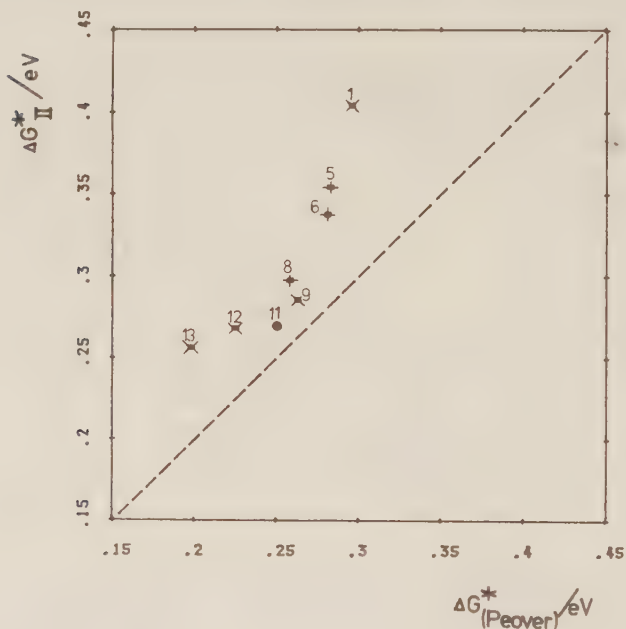


Abb. 28: Der Vergleich von experimentellen ΔG_{II}^* -Werten mit theoretisch errechneten ΔG^* -Werten (nach dem Mehrsphärenmodell)

4.8. Vergleich der ΔG_I^* -Werte mit den ΔG_{II}^* -Werten von verschiedenen Chinonen (gemessen in DMF/TBAP)

In Tabelle 24 sind die ΔG^* -Werte der ersten und zweiten Reduktionsstufe einander gegenübergestellt.

Bei Benzochinon ist der Wert $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$ mit 1,38 auffallend groß und fällt deutlich aus dem Rahmen der anderen Verbindungen. Dies wird auch durch Abb. 29 veranschaulicht.

Es ergibt sich ein recht guter linearer Zusammenhang zwischen ΔG_I^* und ΔG_{II}^* , wenn man den Wert von Benzochinon außer Acht läßt. Erstaunlicherweise liegen auch die Werte von Vitamin K_1 auf dieser Geraden, was zeigt, daß die mangelnde Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen ΔG^* -Werten bei dieser Verbindung wohl auf unzureichende Modelle zur Abschätzung der Molekülgröße zurückzuführen ist. Wie Abschnitt 4.5.6 zeigt, ist das Verhältnis $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$ bei Benzochinon in DMF extrem vom Leitsalz abhängig, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß bei Benzochinon, dem kleinsten untersuchten Molekül der Einfluß der Ionenpaarbildung am größten ist. Da sich für alle anderen Verbindungen eine gute Korrelation: $\Delta G_{II}^* = \Delta G_I^*(1,14 \pm 0,03)$ ergibt, kann der hohe $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$ -Wert von Benzochinon wohl auf Ionenpaarbildung zurückgeführt werden.

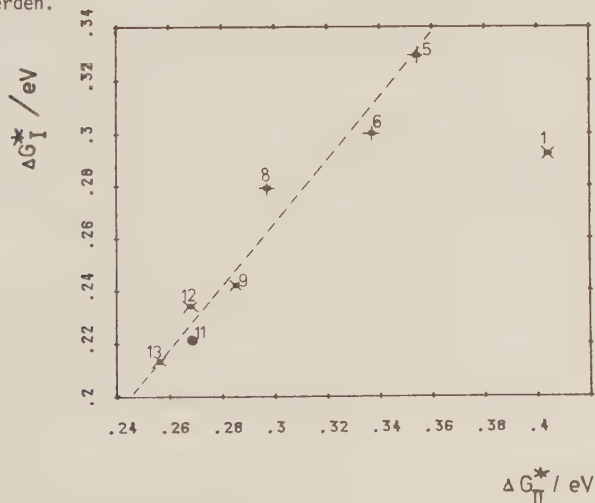


Abb. 29: Vergleich von ΔG_I^* mit ΔG_{II}^* für verschiedene Chinone in DMF/TBAP
Symbole siehe Abb. 24, Zahlen siehe Tabelle 20.

Tabelle 24 ΔG_{II}^* , ΔG_I^* , $\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$ für verschiedene Chinone in DMF/TBAP

	$\Delta G_{II}^*/\text{eV}$	$\Delta G_I^*/\text{eV}$	$\Delta G_{II}^*/\Delta G_I^*$
Benzochinon	0,404	0,292	1,38
Tetrafluor-	0,354	0,329	1,08
Dichlor-	0,337	0,300	1,12
Tetrabrom-	0,297	0,279	1,06
Naphtochinon	0,285	0,242	1,18
Vitamin K _I	0,269	0,221	1,22
Anthrachinon	0,268	0,234	1,15
Naphthacenchinon	0,256	0,213	1,20

4.9. Die Abhängigkeit der k_s -Werte von der Zusammensetzung einer binären Mischung DMF/ CCl_4 als Lösungsmittel

In Tabelle 25 sind die k_s -Werte der ersten Reduktionsstufe von Benzochinon in einer binären Mischung DMF/ CCl_4 als Lösungsmittel dargestellt. Dabei wurde ein Bereich zwischen reinem DMF und einer Mischung betrachtet, bei der der Molenbruch x_{DMF} nur 0,13 beträgt. CCl_4 wurde gewählt, weil es als Lösungsmittel ohne permanentes Dipolmoment unpolar ist ($n^2 \approx \epsilon$) /160/, es ist in DMF in einem weiten Bereich löslich und auch bei einer Mischung mit $x_{\text{DMF}} = 0,13$ ist die Herstellung einer 0,1 M TBAP-Lösung noch möglich, was für elektrochemische Messungen natürlich unabdingbar ist.

Tabelle 25 k_{sI} von Benzochinon in einer binären Mischung DMF/ CCl_4 mit TBAP als Leitsalz

Vol % DMF	x_{DMF}	$k_{sI}/\text{cm s}^{-1}$
100	1	0,065
50	0,37	0,079
33,3	0,23	0,071
20	0,13	0,067

$$k_{sI} = 0,071 \pm 0,008$$

Die Werte von k_{sI} stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit ($\Delta k_s/k_s \approx 0,1$) miteinander überein. Wären für die äußere Reorganisationsenergie und somit für die Geschwindigkeitskonstante k_s allein die makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels n und ϵ maßgeblich, so müßte die Reorganisationsenergie in einer Mischung DMF/ CCl_4 gegenüber reinem DMF erheblich vermindert sein, was einen drastischen Anstieg von k_{sI} zur Folge hätte. Die Reorganisationsenergie ändert sich aber nicht oder nur wenig; man kann daher annehmen, daß sich auch die unmittelbare Umgebung der Benzochinonmoleküle und Radikalanionen nicht ändert. Die Teilchen wären somit auch im Lösungsmittelgemisch allein von DMF-Molekülen, dem polaren Bestandteil des Gemisches umgeben.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß in Gemischen von Lösungsmitteln ver-

gleichbarer Polarität, die in spezifischer Weise (z.B. durch H-Brücken) miteinander wechselwirken ganz andere Effekte auftreten können /160-162/, insbesondere dann, wenn eine Komponente des Gemisches an der Elektrode spezifisch adsorbiert werden kann.

4.10. Die Beeinflußbarkeit der k_s -Werte durch Hinzufügen von organischen Substanzen

Am Beispiel der Systeme Zn(Hg)/Zn^{++} /161,162/, Cd(Hg)/Cd^{++} /165/, Ni(Hg)/Ni^{++} /166/ und Mn(Hg)/Mn^{++} /165/ kann gezeigt werden, daß die Austauschstromdichte in wässriger Lösung empfindlich von Zusätzen anderer Lösungsmittel wie THF, Aceton, Alkoholen oder Acetonitril abhängt. Auch bei Systemen, bei denen sowohl Edukt als auch Produkt in Lösung bleiben, kann der gleiche Effekt beobachtet werden /164/.

Die Austauschströme nehmen bei einer Zugabe von nur 0,5 Mol % des organischen Lösungsmittels teilweise um den Faktor 50 ab. Eine Abnahme in dieser Größenordnung kann nicht mit der Veränderung der Lösungsmittelpolarität (z.B. n, ϵ) begründet werden, da diese bei so kleinen Zusätzen schwächer polarer Lösungsmittel nahezu unverändert bleibt.

Aus Messungen der differentiellen Doppelschichtkapazität ist bekannt, daß die organischen Lösungsmittelmoleküle an der Elektrodenoberfläche spezifisch adsorbiert werden /164/. Da die organischen Moleküle wesentlich größer sind als die Wassermoleküle sollte sich dadurch nach der Argumentation in Abschnitt 4.4.2 der Abstand Reaktant-Elektrodenoberfläche erhöhen.

Für geringe Zusätze an organischen Lösungsmitteln ($x < 0,05$) können n und ϵ mit den Werten von Wasser gleichgesetzt werden. Nach Marcus (Gleichung (27)) gilt somit:

$$\ln k_s(\text{H}_2\text{O}) - \ln k_s(\text{Misch}) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{e_0^2}{16\pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{R'(\text{H}_2\text{O})} - \frac{1}{R'(\text{Mischung})} \right) \frac{1}{kT}$$

(117)

wobei $R'(\text{H}_2\text{O})$, $R'(\text{Misch})$: doppelter Abstand des Teilchens von der Elektrodenoberfläche in reinem Wasser, bzw. einer binären Mischung. ($\lambda, a, Z, \kappa, n, \epsilon$ wurden hierbei als vom Lösungsmittel unabhängig angesehen.) $R'(\text{misch})$ steigt mit wachsender Konzentration der organischen Komponente rasch auf einen Maximalwert an, der einem relativen Bedeckungsgrad von eins entspricht, hier erreicht auch die Doppelschichtkapazität einen Maximalwert.

Mit Hilfe einer etwas anderen Betrachtung von B. Behr wurde dieser Effekt quantitativ mit einem Koeffizienten P beschrieben /162/:

$$k_s(\text{H}_2\text{O})/k_s(\text{Mischung}) = P e^{-\Delta\Delta G^*/kT} \quad (118)$$

wobei: $\Delta\Delta G^* = \Delta G^*(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^*(\text{Misch})$

In der Betrachtung von B. Behr wird in ΔG^* nur der Teil der äußeren Reorganisationsenergie mit einbezogen, der vom Radius des Teilchens abhängt. Die Abhängigkeit der Reorganisationsenergie vom Abstand Elektrode-Teilchen ($R'/2$) wird hingegen durch den Koeffizienten P ausgedrückt.

Da die Polarität des Lösungsmittels bei nur geringem Anteil der organischen Komponenten kaum abnimmt ($(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon})$ bleibt konstant) gilt: $\Delta\Delta G^* = 0$.

$$\ln k_s(\text{H}_2\text{O}) - \ln k_s(\text{Mischung}) = \ln P \quad (119)$$

Für die Abhängigkeit des Koeffizienten P vom Abstand Elektrode-Teilchen gilt somit (vgl. Gleichung (117)):

$$\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{e_0^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R'(\text{H}_2\text{O})} - \frac{1}{R'(\text{Mischung})} \right) \frac{1}{kT} = \ln P \quad (120)$$

Gleichung (120) zeigt, daß die Betrachtung von B. Behr durchaus zu vereinbaren ist mit Gleichung (118), die gesamte Veränderung der elektrochemischen Doppelschicht steckt hierbei im Koeffizienten P.

Insgesamt scheinen die in Abschnitt 4.4.1. für den Einfluß der Leitsalzaktionen angestellten Betrachtungen auch für Zumischungen anderer Stoffe anwendbar zu sein, auch wenn es sich um nichtionische Zusätze handelt. Für den Fall von Lösungsmittelgemischen wird dies dann sehr deutlich, wenn die Zumischung an der Elektrodenoberfläche stärker adsorbiert wird, einen größeren Teilchenradius besitzt und weniger polar ist. Haben beide Komponenten des binären Lösungsmittelgemisches etwa gleichen Radius, wie beispielsweise im Gemisch Aceton-Ethanol, so ist im gesamten Mischungsbereich kein Minimum der k_s -Wertes zu erwarten und wird experimentell auch nicht beobachtet /161/. Auch die in Abschnitt 4.9. beobachtete Unabhängigkeit des k_s -Wertes von Benzochinon in DMF/ CCl_4 /TBAP von der Lösungsmittelzusammensetzung ist aus dieser Betrachtungsweise heraus verständlich.

Nach vorausgegangener Argumentation sollte es deshalb möglich sein, die Geschwindigkeit von Durchtrittsreaktionen zu beeinflussen indem man Zusätze von an der Elektrodenoberfläche stark adsorbierten Substanzen in den Elektrolyten einbringt.

Diese Zusätze haben die Aufgabe an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Lösungsmittel- bzw. Leitsalzmoleküle zu verdrängen und somit den Abstand Elektrodenoberfläche-Reaktant zu verändern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das außer durch Zugabe von verschiedenen Leitsalzkationen auch durch Hinzufügen von CCl_4 , Benzol und Dodekan zu einer Lösung von DMF/0,1 M TBAP/Benzochinon versucht. Während Benzol und CCl_4 (Tabelle 8) den k_s -Wert nur wenig beeinflussten, ergab sich bei einer Dodekankonzentration von nur $5 \cdot 10^{-3}$ M eine Abnahme des k_s -Wertes um immerhin 40 % ($k_s = 0,040$ cm/s). Dodekan wird im Potentialbereich der Benzochinon-Reduktion von der Elektrode adsorbiert /112/ und besitzt einen Teilchenradius von $4,5 \text{ \AA}$, ist also deutlich größer als die TBA^+ Kationen und sollte deshalb nach der vorausgegangenen Argumentation die Elektrodenreaktion auch tatsächlich verlangsamen.

Von weitaus größerem Interesse ist aber die Möglichkeit, durch Zusätze die Elektrodenreaktion zu beschleunigen, d.h. die Austauschstromdichte zu erhöhen. Die Erfahrungen, die bei technisch verwertbaren Prozessen wie z.B. dem $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ System zur Energiespeicherung mit Zusätzen von Di- oder Triaminen gemacht wurden /167/ lassen sich so möglicherweise besser verstehen und auf eine theoretische Grundlage stellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwar mit Ausnahme kleiner Leitsalzkationen keine Substanzen gefunden, die sich als Zusatz eignen, um die Elektrodenreaktion zu beschleunigen, doch müßte eine solche Substanz folgende Eigenschaften besitzen:

1. eine hohe Adsorptionsenthalpie im entsprechenden Potentialbereich
2. einen möglichst kleinen Molekül- oder Ionenradius
3. eine Polarität, die nicht höher ist als die des Lösungsmittels.

5. ANHANG

5.1. Chemikalien und Lösungsmittel

1. Es kamen insgesamt zehn verschiedene Lösungsmittel zur Anwendung

- Acetonitril (Fa. Merck, p.a.) wurde ohne weitere Reinigung zweimal über eine Säule mit $3\text{\AA}$ Molekularsieben (Fa. Merck) geschickt. Der Wassergehalt betrug anschließend $1 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{O}$
 - DMF (Fa. Roth) wurde mit Kaliumcarbonat 48 h vorge-trocknet, zweimal im Vakuum destilliert und an-schließend zweimal über eine Säule mit $4\text{\AA}$ Molekular-sieben (Fa. Merck) geschickt.
 - Propylencarbonat (Fa. Merck Reinheit 99%) wurde zweimal im Vakuum destilliert und anschließend über eine Säule mit $4\text{\AA}$ Molekularsieben geschickt.
 - Propionitril (Fa. Merck Reinheit 99%) wurde über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 geschickt und anschließend zweimal über eine Säule mit $4\text{\AA}$ Molekularsieben geschickt.
 - DMSO (Fa. Merck, p.a.)
 - Cyclohexanon (Fa. Merck, p.a.)
 - Tetrachlor-kohlenstoff (Fa. Merck, p.a.)
 - Dichlormethan (Fa. Merck, p.a.)
 - Chloroform (Fa. Merck, p.a.)
 - THF (Fa. Merck, p.a.) wurde zweimal über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid geschickt und an-schließend über eine Säule mit $4\text{\AA}$ Molekularsieben geschickt.
- } wurden zweimal über eine Säule mit $4\text{\AA}$ Molekular-sieben geschickt.

2. Leitsalze

Es wurden insgesamt vier verschiedene Leitsalze verwendet

Tetramethylammoniumperchlorat (TMAP)

Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP)

Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP)

Tetraoctylammoniumperchlorat (TOAP)

Die Leitsalze stammten von der Fa. Fluka und wurden aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

3. Das verwendete Argon hatte die Qualität "nachgereinigt" und wurde stets nochmals mit "Oxisorb"-Patronen gereinigt.

4. Es wurden insgesamt 13 verschiedene Chinone eingesetzt.

- 1,4-Benzochinon (Fa. Ega Chemie), purum
- 2,5-Dimethylbenzochinon (Fa. Ega), purum
- 2,6-Dimethylbenzochinon (Fa. Ega), purum
- Tetramethylbenzochinon (Fa. Ega), puriss
- 1,4-Naphtochinon (Fluka), 98%
- Menadion (Vitamin K_3) (Merck), purum
- Vitamin K_1 (Merck), puriss
- Anthrachinon (Fluka), purum
- Naphthacenchinon (Ega), purum
- Tetrafluorbenzochinon (Alfa), purum
- Dichlorbenzochinon (Eastman)
- Tetrachlorbenzochinon (Merck), purum
- Tetrabrombenzochinon (Alfa), purum

Vitamin K_1 wurde ohne weitere Reinigung verwendet, alle anderen Chinone wurden durch Sublimation gereinigt.

5.2. Cyclische Voltammetrie

Das Prinzip der cyclischen Voltammetrie wurde bereits in Abschnitt 3.2. besprochen.

Bei der Simulation von Strom-Spannungskurven wird meist nur der Faraday-Anteil des gesamten Elektrodenprozesses erfaßt. Ein vollständiges Ersatzschaltbild der Elektrode enthält aber neben der Faradayimpedanz (in Abb. (30) veranschaulicht durch $\text{---}\square\text{---}W\text{---}$) auch stets noch den Lösungsmittelwiderstand R_Ω , die Doppelschichtkapazität C_d sowie eine Induktivität L . Vor Allem R_Ω (siehe Abschnitt 5.2.1) und C_d (siehe Abschnitt 5.4.4.) verändern aber die Strom-Spannungskurve in charakteristischer Weise.

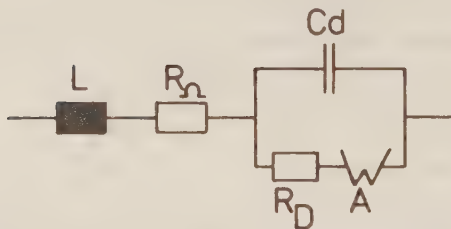


Abb. 30: Vollständiges Ersatzschaltbild der Elektrode. Die Faradayimpedanz ist durch eine Reihenschaltung von Durchtrittswiderstand R_Ω und Warburgimpedanz A symbolisiert.

5.2.1. Der IR Abfall

Ein elementares Problem der k_s -Messungen mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie ist der Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Bezugselektrode aufgrund der begrenzten Leitfähigkeit der Lösung /168/. An der Arbeitselektrode liegt deshalb ein um den Betrag $I \cdot R$ verändertes Potential an (siehe Abb. 31).

$$E_{\text{real}} = E_{\text{ideal}} - I \cdot R \quad (121)$$

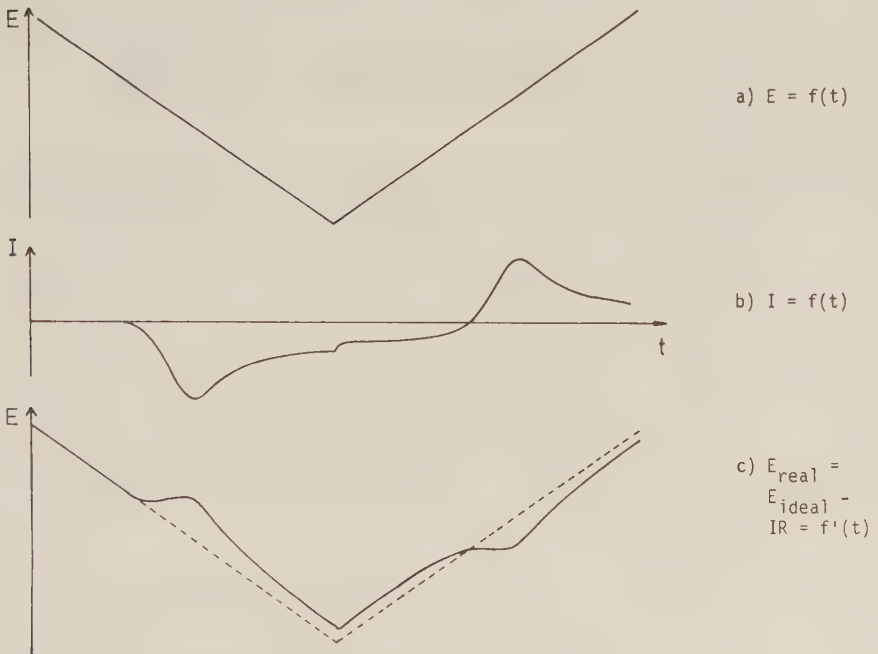


Abb. 31: IR Abfall

Dieser Spannungsabfall hat zur Folge, daß bei cyclischen Voltammogrammen anodisches und kathodisches Peakpotential weiter als 59 mV auseinanderliegen. Da die Stromdichte nach Gleichung (121) mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit v ansteigt, erhöht sich hiermit auch der IR-Fehler und damit auch ΔE_p .

$$i_p \sim v^{1/2} \quad (121)$$

Bei der vollständig reversiblen Elektrodenreaktion hat die durch fehlerhafte oder fehlende IR-Kompensation verursachte Abhängigkeit der ΔE_p -Werte von v nahezu die gleiche Form (siehe Abb. 32), wie man sie für eine quasireversible Elektrodenreaktion entsprechender Geschwindigkeitskonstante erwarten würde (Abb. 33) /98/.

Eine Möglichkeit, kinetische Daten zu gewinnen, besteht nun darin, eine digitale Simulation der Strom-Spannungskurve durchzuführen und hierzu als Potential-Zeitfunktion nicht die lineare Abhängigkeit $E(t)$, sondern die nichtlineare, reale Abhängigkeit $E_{\text{real}} = f(t)$ (siehe Abb. 31c) zugrunde zu legen. Diese Methode ist aufwendig, aber zumindest für einfache Mechanismen durchführbar /169/.

Man bemüht sich deshalb fast immer diesen Fehler dadurch zu beseitigen, indem man eine stromproportionale Spannung zur Sollspannung addiert. Eine solche Spannung liegt am Stromausgang des Potentiostaten vor und wird mit Hilfe eines Spannungsteilers mit dem Potentiostateneingang verbunden /170/. Hierzu muß allerdings der Elektrolytwiderstand zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde bekannt sein.

Zur Messung dieses Widerstandes stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Vor allem Impedanzmessungen, sowie die "Positiv Feed-Back-Kompensation" sind hier zu nennen, es hat jedoch auch Versuche zur automatischen Widerstandskompensation auf der Basis von Impedanzmessungen gegeben /171/. Eine solche Methode ist dann angebracht, und wohl nur dann erforderlich, wenn aufgrund der Natur des zu untersuchenden Systems eine nicht zu vernachlässigende Änderung des Widerstandes während der Messung auftritt, etwa durch Bildung von Deckschichten, Lochfraß oder durch Entstehung von Gasblasen. Alle Widerstandsmessungen sind jedoch mit einem Fehler behaftet,

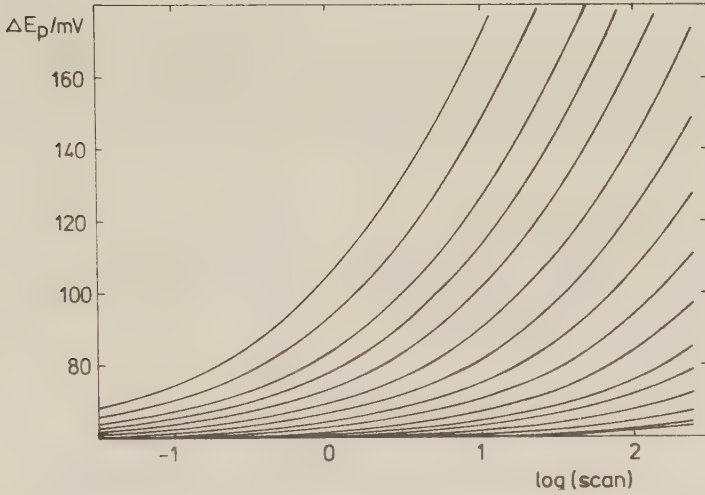


Abb. 32: Abhängigkeit ΔE_p von $\log v$ für verschiedene Werte von $k_s/\text{cm s}^{-1}$:
 0,0175; 0,0245; 0,035; 0,0455; 0,063; 0,088; 0,122; 0,175; 0,245;
 0,35; 0,524; 0,7; 1,05; 2,79; 3,5 / $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

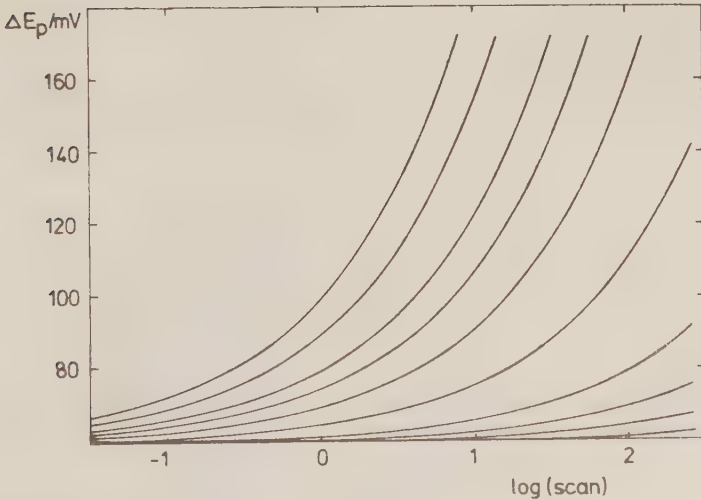


Abb. 33: Abhängigkeit ΔE_p von $\log v$ für verschiedene Werte von R_Ω/Ω :
 0,922; 2,31; 4,61; 9,22; 23,1; 46,1; 69,2; 92,3; 138,4; 184,5
 $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $c = 10^{-3} \text{ M}$ Elektrodenoberfläche = $0,126 \text{ cm}^2$

der dann besonders ins Gewicht fällt, wenn die spezifische Leitfähigkeit der Lösung gering ist, wie es bei organischen Lösungsmitteln, insbesondere bei weniger polaren Solvenzien wie THF oder Chloroform der Fall ist.

Deshalb sollte man bemüht sein:

1. eine möglichst genaue Widerstandsmessung durchzuführen
2. den Elektrolytwiderstand zwischen Arbeits- und Bezugselektrode möglichst gering zu halten.

Letzteres kann auf zweierlei Weise erreicht werden:

- möglichst hohe Leitsalzkonzentration
- möglichst kleiner Abstand Arbeitselektrode-Potentialsonde.

Der Erhöhung der Leitsalzkonzentration sind durch die begrenzte Löslichkeit des Leitsalzes insbesondere in weniger polaren Lösungsmitteln enge Grenzen gesetzt.

5.2.2. Konstruktion einer neuartigen Meßzelle mit niedrigem IR-Abfall und ihr Test mit Hilfe der Impedanzspektroskopie

Ein sehr kleiner Abstand Arbeitselektrode-Potentialsonde kann durch eine "klassische" Zellanordnung mit Haber-Luggin-Kapillare nicht erreicht werden /172/, da hierbei der Abstand der Kapillare zur Arbeitselektrode größer sein sollte als der Außendurchmesser der Haber-Luggin-Kapillare /173/. Eine solche Forderung ist wegen der sonst auftretenden Abschirmung der Arbeitselektrode unerlässlich /174/.

Aus diesen Gründen wurde, aufbauend auf einer Konzeption von H. Göhr /94/ eine ganz andere Zellkonstruktion (Abb. 34) gewählt; die Kapillare wurde ersetzt durch einen ringförmigen Spalt, dessen Höhe variiert werden kann. Die Arbeitselektrode kann in einen Teflonmantel hineingedreht werden; hierdurch verkleinert sich der Spalt, was zu einer Verminderung des Elektrolytwiderstandes R_{Ω} zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde führt. Gleichzeitig mit der Abnahme von R_{Ω} nimmt allerdings der Widerstand im Bezugselektrodensystem R_s zu, was sich bei Messungen unter anderem in einer erhöhten "Rauschanfälligkeit" äußern kann.

Infolge der Streukapazität C_s zwischen Potentialsonde und Gegenelektrode

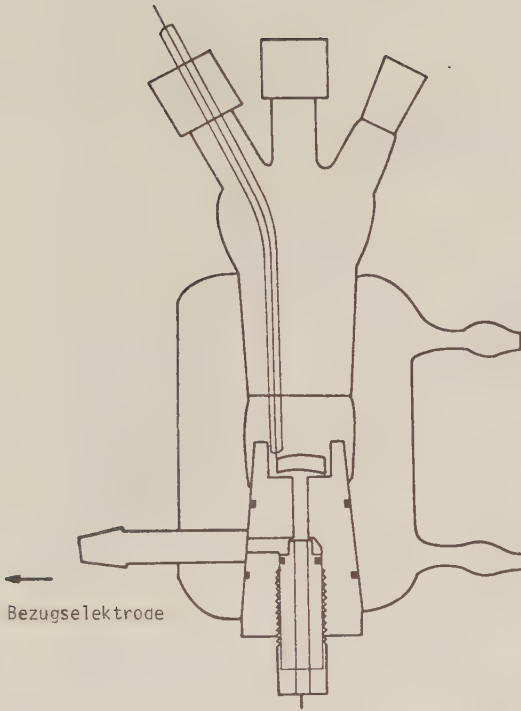


Abb. 34 a:
Meßzelle

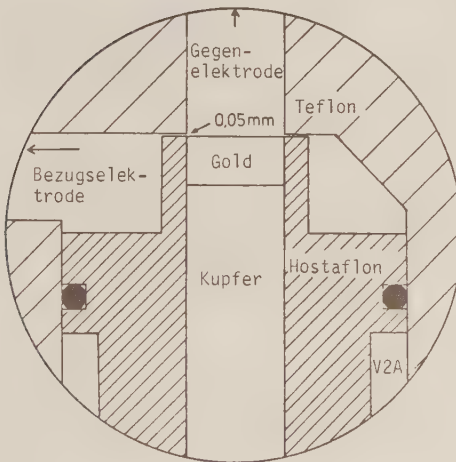


Abb. 34 b:
Meßzelle
(Ausschnitt)

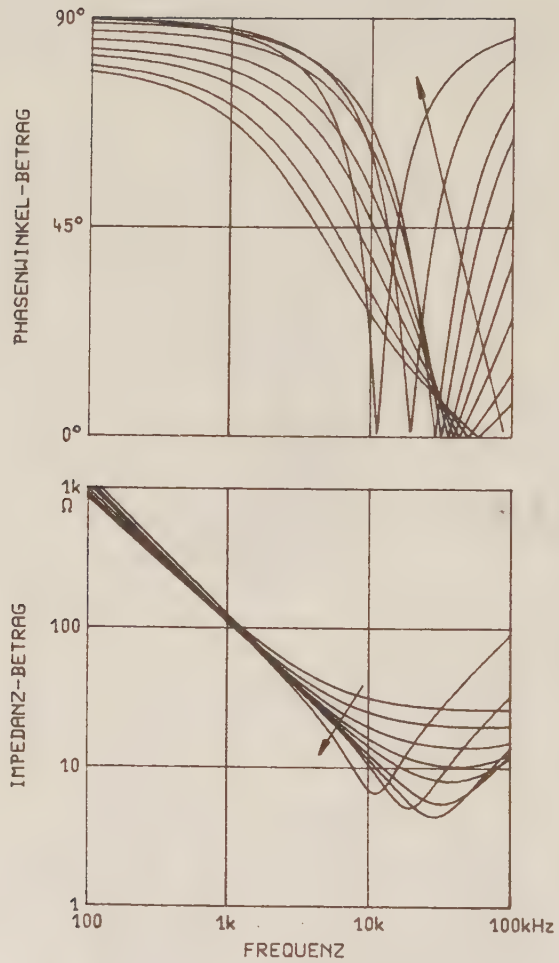


Abb. 35: Impedanzspektren für verschiedene Spaltbreiten
 $d/\text{mm} = 1; 0,75; 0,5; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025; 0,01$
in Acetonitril/0,1 TEAP
Pfeil in Richtung sinkender Spaltbreite

verhält sich die Impedanz bei hohen Frequenzen näherungsweise so, als ob eine in Serie geschaltete Induktivität L vorhanden wäre /94/.

$$L = C_S R_S R_G \quad (122)$$

wobei R_G Widerstand zwischen Gegenelektrode und Potentialsonde

R_S Widerstand im Potentialondensystem

C_S Streukapazität zwischen Potentialsonde und Gegenelektrode.

Bei gegebener Geometrie der Zelle sind sowohl R_G als auch R_S proportional zum spezifischen Widerstand ρ der Lösung, L wächst proportional zu ρ^2 und ist besonders hoch in Lösungen geringer Leitfähigkeit. Impedanzspektroskopische Messungen in Acetonitril/0,1 M TBAP (siehe Abb. 35) zeigten, daß die Größen der Schaltelemente Induktivität L und Lösungsmittelwiderstand R_Ω empfindlich von der Spaltbreite abhängen.

Als einfaches Ersatzschaltbild wurde hierbei die Reihenschaltung aus Induktivität, Doppelschichtkapazität und Lösungsmittelwiderstand zugrunde gelegt.



Abb. 36: Ersatzschaltbild zur Optimierung der Impedanzspektren (mit Verlustkondensator —V—)

Die Parameter der einzelnen Schaltelemente in Abhängigkeit von der Spaltbreite sind in Tabelle 26 dargestellt.

Während die Doppelschichtkapazität erwartungsgemäß etwa konstant bleibt, sinkt der Lösungsmittelwiderstand linear mit der Spaltbreite, geht aber für sehr kleine Werte von d nicht gegen null, sondern steigt für Abstände $d < 0,05$ erstaunlicherweise sogar noch etwas an (siehe Abb. 37). Extrapoliert man für Werte $d > 0,05$ mm auf einen Abstand $d = 0$, so würde sich ein Lösungsmittelwiderstand von etwa $3,5 \Omega$ ergeben. Für Spaltbreiten $d > 0,05$ mm gilt deshalb empirisch:

$$R_\Omega = A_0 + A_2 d \quad (123)$$

wobei A_0 , A_2 Konstanten.

Tabelle 26 Impedanzspektroskopische Messungen im Leerelektrolyten Acetonitril/0,1 M TEAP
Abhängigkeit der Parameter in Schaltbild (36) von der Spaltbreite d

d/mm	R_{Ω}/Ω	L/ μH	$C_d/\mu\text{F}$
1	25,7	8,28	1,42
0,75	19,2	10,3	1,49
0,5	13,5	12,9	1,48
0,3	9,81	14,5	1,47
0,2	7,71	16,3	1,43
0,1	5,34	19,8	1,38
0,05	4,38	23,1	1,37
0,025	5,13	53,8	1,27
0,01	6,51	145,5	1,38

Der Lösungsmittelwiderstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ($R_{\Omega} + R_G$) ist unabhängig von d; somit gilt:

$$R_G = A_1 - A_2 \cdot d \quad (124)$$

wobei A_1, A_2 Konstanten

Die Gleichung (123) ähnelt formal der von Piontelli aufgestellten Formel für die Haber-Luggin-Kapillare /174/ (für $d > 0,3 \psi_A$):

$$R_{\Omega} = - \left(\frac{0,3 \psi_A}{\kappa F} \right) + \left(\frac{1}{\kappa F} \right) \cdot d \quad (125)$$

wobei κ spezifische Leitfähigkeit der Lösung

ψ_A Außendurchmesser der Kapillare

F Fläche der Arbeitselektrode

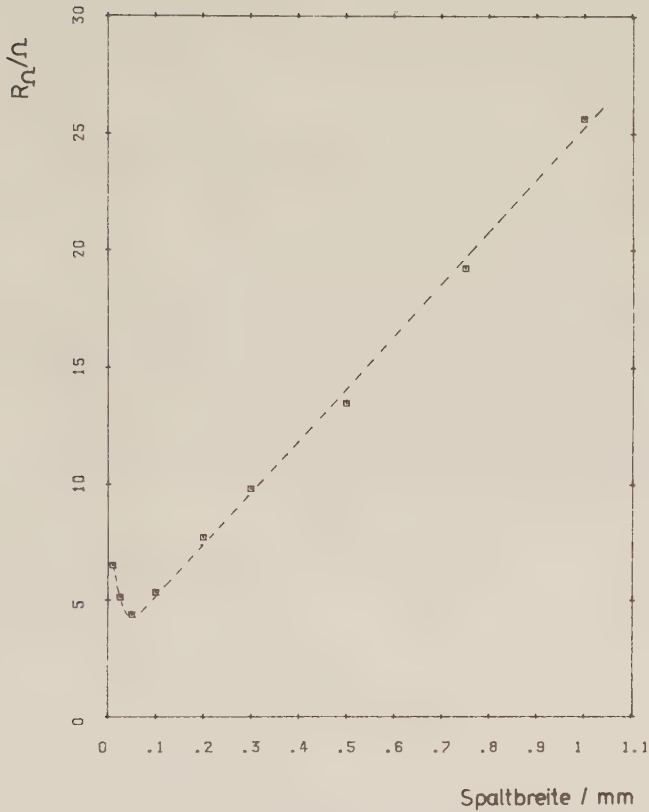


Abb. 37: Abhängigkeit des Lösungsmittelwiderstandes R_{Ω} von der Spaltbreite d

Bei der Betrachtung der Induktivität L von der Spaltbreite (siehe Abb. 38) fällt zunächst das drastisch Austeigen unterhalb einer Spaltbreite von 0,1 mm auf. Dies läßt sich anhand von Abbildung 39 erklären.

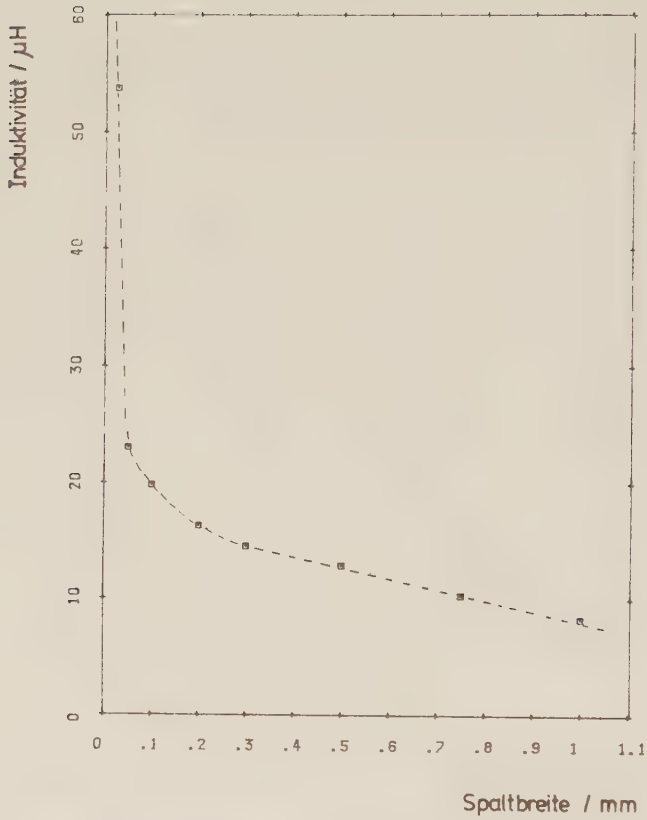


Abb. 38: Abhängigkeit der Induktivität L von der Spaltbreite d

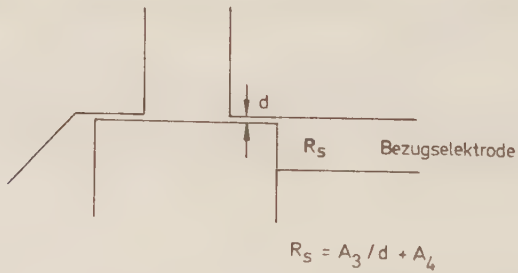


Abb. 39: Abhängigkeit des Widerstandes R_S von der Spaltbreite d

Für R_s gilt somit (vgl. Abb. 39):

$$R_s = A_3 \cdot 1/d + A_4 \quad (126)$$

wobei A_3, A_4 Konstanten

Für die Induktivität folgt hieraus mit Gleichung (122):

$$L = C_s(A_1 - A_2d)(A_3 \cdot 1/d + A_4) = A' + A''(1/d) - A''' \cdot d \quad (127)$$

Für $d \rightarrow 0$ gilt somit: $L \rightarrow \infty$, d.h. die Induktivität steigt für sehr kleine Spaltbreiten d drastisch an, wie in Abb. 38 auch experimentell beobachtet wurde. Auch die lineare Abhängigkeit zwischen L und d für große d (siehe Abb. 38) wird durch Gleichung (127) beschrieben.

Aus Abb. 40 kann entnommen werden, daß die durch Gleichung (127) beschriebene lineare Abhängigkeit zwischen L und $1/d$ für kleine d experimentell beobachtet wird.

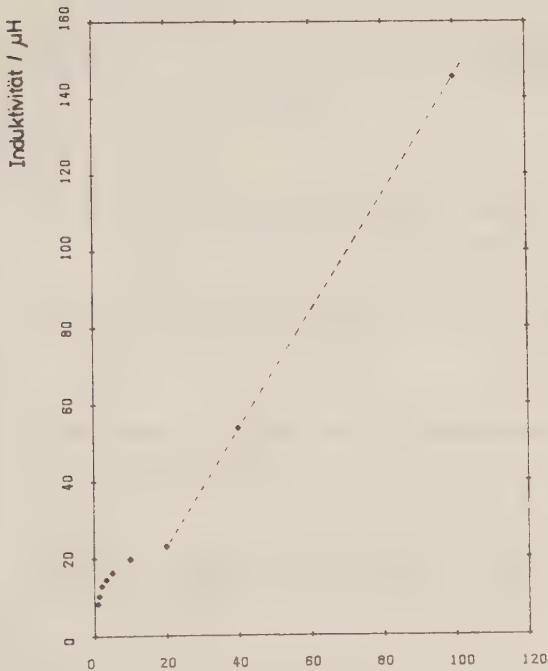


Abb. 40:

Abhängigkeit der Induktivität L vom Reziprokwert der Spaltbreite d

Abb. 41 zeigt die Abhängigkeit der aus den Impedanzspektren gewonnenen Induktivität L von der Größe f_0^{-2} , wobei unter f_0 diejenige Frequenz zu verstehen ist, bei der der Phasenwinkel φ durch null geht. Die Auftragung zeigt, daß die Frequenz, die dem Phasenwinkel $\varphi = 0$ zuzuordnen ist ein recht gutes Maß für die auftretende Induktivität L ist, dies wundert wenig, denn für $\varphi = 0$ gilt im Falle des Schaltbildes in Abb. 36:

$$\omega_0 L = 1/\omega_0 C \Rightarrow L = (1/4\pi^2 C) f_0^{-2} \quad (128)$$

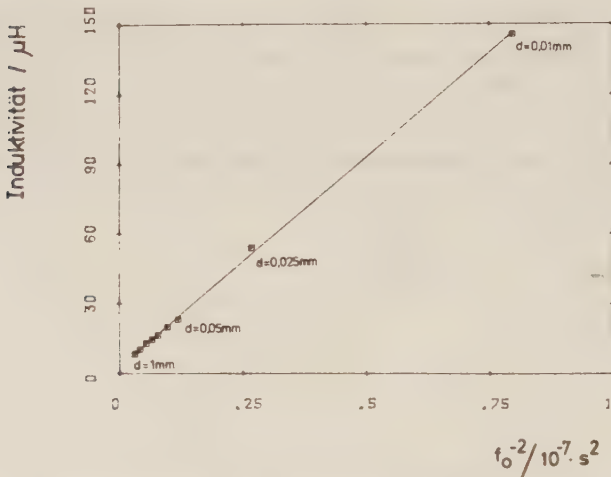


Abb. 41: Die Abhängigkeit der Induktivität L von der Frequenz f_0 , bei der der Phasenwinkel φ den Wert null hat

Abb. 41 zeigt aber zugleich, daß sich f_0 für $d = 1 \text{ mm}$ bis $d = 0,05 \text{ mm}$ nur relativ wenig ändert, drastisch verkleinert sich f_0 erst für sehr kleine Werte von d .

Hierdurch wird ein Weg aufgezeigt, wie ohne aufwendige Impedanzmessungen und Optimierungen in jedem Elektrolyten ein möglichst kleiner Wert von d gefunden werden kann, bei dem die Induktivität L trotzdem noch einen erträglichen Wert besitzt.

Hierzu wird in den Potentiostaten eine sinusförmige Wechselspannung variabler Frequenz eingegeben, diese Spannung wird außerdem in den X-

Eingang eines Oszillographen gegeben, in den Y-Eingang wird eine, dem Strom durch die Zelle proportionale Spannung eingegeben. Am Schirm erscheint eine Lissajonfigur, meist eine Ellipse. Die Frequenz wird nun so lange variiert, bis am Oszillographenschirm die Ellipse zur diagonalen Linie wird, dann ist die Phasenverschiebung φ zwischen Strom und Spannung gleich null. Wird nun die Schlitzbreite d verkleinert, verändert sich auch der Phasenwinkel. Man verkleinert daraufhin die Frequenz bis φ wieder den Wert null hat. Wenn die Schlitzbreite d einen gewissen Wert unterschreitet, verändert sich f_0 drastisch (siehe Abb. 41), eine solche Schlitzbreite ist für eine Messung mit hohen Potentialvorschubgeschwindigkeiten nicht mehr geeignet (siehe nächsten Abschnitt). Bei $\varphi = 0$ kann der zu kompensierende Widerstand R_Ω durch Ermittlung von Strom und Spannung einfach bestimmt werden.

5.2.3. Der Einfluß der Induktivität auf die cyclische Voltammetrie

Der Einfluß der Induktivität auf Impedanzmessungen ist oftmals beschrieben worden /175/ und kann bei entsprechender Modifikation auf die cyclische Voltammetrie übertragen werden.

Eine Dreiecksspannung läßt sich wie jede andere Signalform auch durch Überlagerung von Sinus- und Cosinusschwingungen verschiedener Frequenz und Amplitude beschreiben.

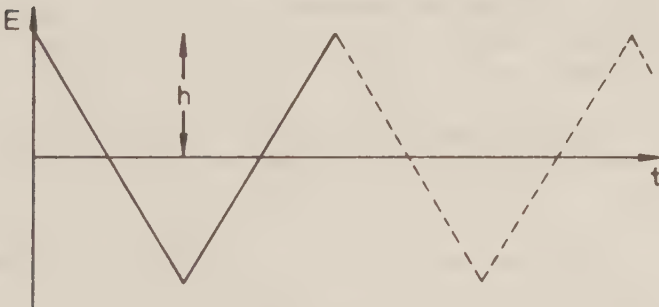


Abb. 42: Periodisches Dreieckssignal, wie es durch die Fourier-Reihe in Gleichung (129) beschrieben wird

Im Fall eines periodischen Dreiecksignals (siehe Abb. 42) gilt die relativ einfache Fourierreihe /176/:

$$y = \frac{h}{2} + \frac{4h}{\pi^2} \left(\cos x + \frac{1}{3^2} \cos 3x + \frac{1}{5^2} \cos 5x + \dots \right) \quad (129)$$

bzw.

$$U = U_A + U_B \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cos [(2k+1) \omega_0 t] \quad (130)$$

wobei h (siehe Abb. 42)

ω_0 Kreisfrequenz

Die Reihe ist stark konvergiert (Majorante $\sum \frac{1}{(2k+1)^2}$).

Die im letzten Kapitel beschriebenen Induktivitäten sind stets zur Restimpedanz in Reihe geschaltet:

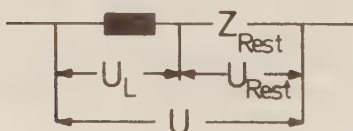


Abb. 43: Induktivität und Restimpedanz

Für die Wechselspannung

$$U = U_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (131)$$

gilt:

$$U_{oL} = \frac{|Z_L|}{|Z|} U_0 \quad (132)$$

Um die an L abfallende Wechselspannung zu berechnen, muß Z_{Rest} bekannt sein, im einfachsten Fall, dem Leerelektrolyten ist Z_{Rest} durch eine Reihenschaltung von Doppelschichtkapazität und Lösungsmittelwiderstand zu beschreiben. Für die Gesamtimpedanz gilt dann:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2} \quad (133)$$

Mit Gleichung (132)

$$U_{oL} = \frac{\omega L}{\sqrt{R^2 + (\omega L + 1/\omega C)^2}} U_o \quad (134)$$

oder:

$$U_{oRest} = \left(1 - \frac{\omega L}{\sqrt{R^2 + (\omega L + 1/\omega C)^2}}\right) U_o \quad (135)$$

Mit Gleichung (130) gilt somit:

$$U_{Rest}(t) = U_o \sum_{k=0} \left[1 + \frac{\omega_o(2k+1)}{\sqrt{R^2 + (\omega_o(2k+1)L + 1/\omega_o(2k+1) \cdot C)^2}} \right] \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \cos(\omega_o(2k+1)t) \quad (136)$$

U_{Rest} kann somit als Funktion der Zeit dargestellt werden.

Abb. 44 zeigt für verschiedene Werte der Induktivität L den Einfluß auf das zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde effektiv anliegende Potential $U_{Rest}(t)$. Für 100 Zeitschritte wurde eine Berechnung gemäß Gleichung (136) durchgeführt, wobei Werte bis $k = 500$ berücksichtigt wurden, dies entspricht der 1000. Oberschwingung. Wie aus Abb. 44 a ersichtlich ist, führt eine Schlitzbreite von 0,01 mm ($L = 1,455 \cdot 10^{-4}$ H; siehe Tabelle 26) bereits bei einer Grundfrequenz von 100 Hz zu merklichen Abweichungen vom Potential Sollwert. Da solche Frequenzen durchaus im für die cyclische Voltammetrie üblichen Bereich liegen, sind Messungen bei solch kleinen Schlitzbreiten nicht mehr sinnvoll. Bei einer Schlitzbreite von 0,05 mm hingegen sind die Abweichungen selbst bei einer Grundfrequenz von 1000 Hz minimal, eine derart hohe Frequenz wird bei der cyclischen Voltammetrie nur selten erreicht.

Es gibt daher eine optimale Schlitzbreite, der ein möglichst kleiner IR-Abfall und gleichzeitig eine, die Messung nur sehr gering beeinflussende Induktivität entspricht, sie dürfte in diesem Fall bei etwa

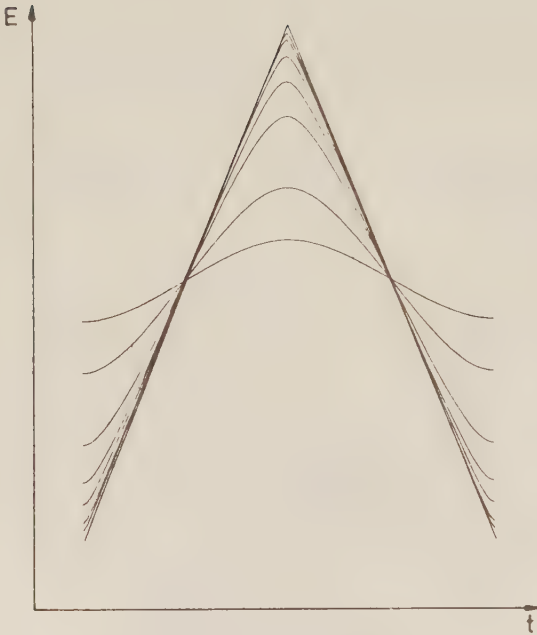


Abb. 44 a: $U_{\text{Rest}} = f(t)$
 (vgl. Gleichung (136))
 für $d = 0,01 \text{ mm}$ (Tab. 26)
 $L = 1,455 \cdot 10^{-4} \text{ H}$
 $C_d = 1,38 \text{ } \mu\text{F}$
 $R_\Omega = 6,51 \text{ } \Omega$
 Frequenz/Hz:
 100; 200; 500; 1000; 2000;
 5000; 10000

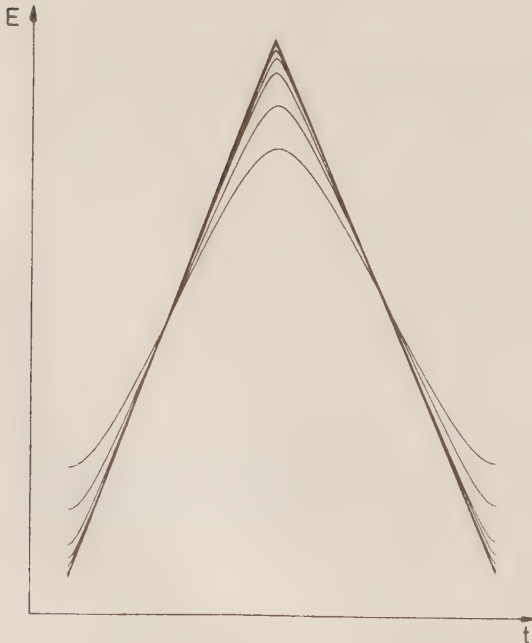


Abb. 44 b: $U_{\text{Rest}} = f(t)$
 (vgl. Gleichung (136))
 für $d = 0,05 \text{ mm}$ (Tab. 26)
 $L = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ H}$
 $C_d = 1,37 \text{ } \mu\text{F}$
 $R_\Omega = 4,38 \text{ } \Omega$
 Frequenz/Hz:
 100; 200; 500; 1000; 2000;
 5000; 10000

0,05 mm erreicht sein.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß dieser Wert nur für Acetonitril/
0,1 TEAP gilt, in anderen Lösungsmitteln und Leitsalzen mit anderer
spezifischer Leitfähigkeit ergeben sich andere optimale Schlitzbreiten.

5.3. Die elektronische Meßanordnung

Abb. 45 zeigt den Aufbau der Meßanordnung

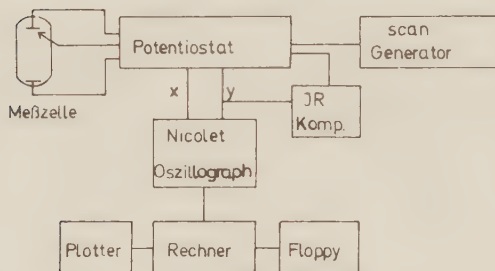


Abb. 45: Aufbau der Meßanordnung

Ein Scan Generator Wenking VSG 72 gibt die Sollspannung vor, die durch einen Wenking Potentiostaten LB 75 H kontrolliert wird. Der Y-Ausgang des Potentiostaten ist über einen Spannungsteiler mit einem weiteren Potentiostateneingang verbunden und erlaubt somit eine IR-Kompensation. X und Y Ausgang des Potentiostaten sind weiterhin an einen Digital-Speicher-Oszillographen Nicolet Explorer 1090 A mit Einschub 97 A angeschlossen. Der Ausgabeteil des Oszillographen ist mit Hilfe eines selbstgebauten Interface mit einem Commodore Kleinrechner CBM 4032 verbunden. Die Daten können mit einer "Floppy Disc CMB 4040" auf Magnetplatte gespeichert und mit Hilfe eines "Watanabe Plotters WX 4671" dargestellt werden. Weiterhin wurde gelegentlich ein Servogor X-Y Schreiber Typ RE 551 verwendet, um Meßkurven bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten unter 0,5 V/s direkt aufzunehmen.

Dieselbe Meßanordnung mit X-Y-Schreiber kam auch bei Messungen mit der rotierenden Scheibe zum Einsatz.

Für Messungen des zu kompensierenden Widerstandes wurde ein Sinus-Generator Philipps PM 5164 verwendet sowie ein Potentiostat der Fa. Zahner Elektrik.

Tast-Polarographische Messungen wurden mit einem Bruker Polarographen E 310 mit den Einschüben E 310/000, E 310/010, E 310/030, E 310/041 vorgenommen.

5.4. Datenerfassung und Datenauswertung

5.4.1. Datenerfassung

Die cyclischen Voltammogramme wurden mit einem Zweikanal-Digitalspeicher-oszilloskop als $I(t)$ und $U(t)$ -Kurven aufgenommen. Sie können am Oszillographenschirm auch in der für die cyclische Voltammetrie üblichen $I(U)$ Darstellung betrachtet werden.

Die Datenübertragung mit Hilfe eines selbstgebautes Interface und eines Maschinenprogrammes auf den Kleinrechner erfolgt für beide Kurven gleichzeitig (jeder zweite Punkt gehört zur $I(t)$ -Kurve, der Rest zur $U(t)$ -Kurve) und benötigt etwa 0,5 sec Zeit.

Der Computer berechnet für den Spannungsanstieg eine Regressionsgerade aus den experimentellen $U(t)$ -Werten (Gerade "1" in Abb. 46), ebenso für den darauffolgenden Spannungsabfall (Gerade "2" in Abb. 46). Der konstante Potentialwert der "Gerade "3" in Abb. 46 wird durch Mittelwertbildung der $U(t)$ -Werte des horizontalen Spannungsabschnittes erhalten.

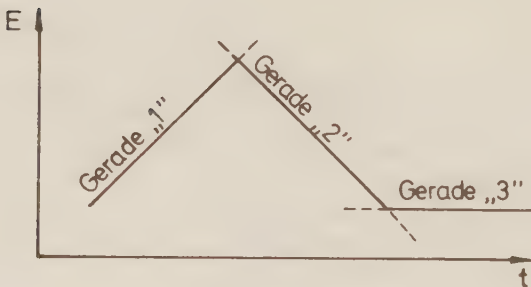


Abb. 46: Die Potential-Zeitkurve wird in drei Abschnitte unterteilt

Aus den Geradengleichungen werden die Schnittpunkte bestimmt und zusammen mit den Daten für die Geradengleichungen sowie der $I(t)$ -Kurve auf Magnetplatte gespeichert. Dieses Verfahren führt zu einer Datenreduktion von fast 50% und vermindert somit den Speicherbedarf erheblich. Abgespeichert werden bei jeder Meßkurve außerdem Zusatzinformationen, die

vorher in den Rechner eingegeben werden. Zu ihnen gehören neben dem Dateinamen, Datum, Temperatur vor allem die an Potentiostaten eingestellte Empfindlichkeit des Y-Ausganges, die Empfindlichkeiten des X und Y-Einganges am Oszillographen, die Zeitskala in Sekunden pro Punkt (Ausgabe direkt am Oszillographen ablesbar), der Wert der IR-Kompensation sowie das Startpotential. Da innerhalb einer Meßserie normalerweise nur die Spannungsvorschubgeschwindigkeit variiert wurde, ändert sich nur die Zeitskala, sowie manchmal die Empfindlichkeit des Y-Einganges am Oszillographen. Diese beiden Informationen wurden vor jeder Datenübergabe vom Rechner abgefragt, die restlichen nur bei Beginn der Meßserie.

5.4.2. Darstellung und Auswertung der Meßkurven

Da während der Messung die Kurven nur am Oszillographenschirm beobachtet wurden und auf eine direkte Aufzeichnung der Meßkurven aus Zeitgründen verzichtet wurde, ist eine gesonderte Darstellung der lediglich digital erfaßten Kurven ratsam. Die eigentliche Auswertung der Kurven wird jedoch vollständig vom Rechner übernommen, ihre Darstellung dient somit nur zur Veranschaulichung, zur k_s -Bestimmung müssen sie jedoch nicht ausgemessen werden.

Die zur Darstellung einer gesamten Meßserie nötigen Rechnereingaben werden zu Beginn des Programms erfragt. Der Rechner zeichnet dann alle Meßkurven und analysiert ihre Daten, ohne daß zwischenzeitlich neue Eingaben erforderlich sind.

Die Meßkurve wird vom Rechner eingeladen und wenn nötig geglättet (Eingabe zu Beginn des Programmes nötig). Ein einfacher Suchlauf bestimmt zunächst die ungefähre Lage der Strommaxima und Stromminima (höchstens jeweils zwei). Dieses Verfahren allein wäre nicht befriedigend, da etwas verrauschte Meßkurven zu ungenauen Ergebnissen führen.

Es wird deshalb ein Intervall von 20 Punkten vor und 20 Punkten hinter dem durch Suchlauf gefundenen Extremwert gewählt. In diesem Intervall wird durch Ausgleichsrechnung eine Parabel bestimmt, die den Verlauf der Meßkurve optimal beschreibt /177/. Um der unsymmetrischen Form der Strom-Spannungskurve gerecht zu werden, wurde hierfür ein kubisches Polynom gewählt. Diese Parabelgleichung wurde abgeleitet und die Null-

stellen der Ableitung bestimmt; von den beiden Nullstellen ist eine sinnvoll, sie unterscheidet sich nur wenig von dem durch Suchlauf gefundenen Extremwert.

Zum Zweck der besseren Vergleichbarkeit wurde meist für die Darstellung der Kurve ein einheitlicher Maßstab in X-Richtung gewählt ($100 \text{ mV} \approx 2 \text{ cm}$). In Y-Richtung legt jeweils die erste Kurve (höchster Scan) den Maßstab so fest, daß das Papier optimal ausgenutzt wird. Die folgenden Kurven haben niedrigeren Scan und deshalb kleinere Peakströme und passen deshalb immer zu diesem Maßstab. Die Spannungswerte werden aus dem im Datenerfassungsprogramm ermittelten Geradengleichungen errechnet und zusammen mit den Stromwerten in der für die cyclische Voltammetrie üblichen $I(U)$ -Darstellung aufgezeichnet (siehe Abb. 48, 50).

5.4.3. Berechnung der heterogenen Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante k_s

Aus dem in letzten Abschnitt beschriebenen Programm erhält man für jede Potentialdurchlaufgeschwindigkeit v einen ΔE_p -Wert, bzw. zwei ΔE_p -Werte für einen zweistufigen Prozess. Aus diesen Daten läßt sich prinzipiell bei Kenntnis der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der von R.S. Nicholson und I. Shain angegebenen Arbeitskurve die Geschwindigkeitskonstante k_s berechnen /98/ (vgl. Abschnitt 3.2., insbesondere Gleichung (65)).

Für eine Auswertung durch den Rechner ist es jedoch unerläßlich, eine kontinuierliche Funktion $\psi = f(\Delta E_p)$ bzw. $\Delta E_p = f(\psi)$ zur Verfügung zu haben (Definition von ψ : siehe Gleichung (59)). In dieser Arbeit wurde das durch eine sogenannte "Sline" Funktion erreicht, die punktweise gegebene Arbeitskurve (in verbesserter Form von J. Heinze /178/) wurde in Abschnitte unterteilt, die jeweils durch ein kubisches Polynom dargestellt wurden /179/.

Es hat auch Bestrebungen gegeben, die Funktion $\Delta E_p = f(\psi)$ durch einen analytischen Ausdruck wiederzugeben. Mit Hilfe der von V.D. Parker aufgestellten Gleichung (137) kann die Abhängigkeit $\Delta E_p(\psi)$ beschrieben werden /180/.

$$\Delta E_p = \Delta E_p^{\text{rev}} + a \cdot T \psi^{-1} \quad (137)$$

mit $a = 3,06 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$

Weitere Gleichungen, die einen Zusammenhang zwischen ψ und ΔE_p beschreiben, wurden ebenfalls von V.D. Parker aufgestellt /181/.

Alle diese Gleichungen haben jedoch einen relativ engen Gültigkeitsbereich, so liefert Gleichung /137/ bei einem ψ -Wert von 0,3 ein ΔE_p von 140 mV anstatt von 130 mV, wie es von R.S. Nicholson angegeben wurde, bei einem ΔE_p von 170 mV beträgt der Fehler bereits 37 mV.

Eine Auftragung von E_p gegen ψ^{-1} liefert eine seitlich geöffnete Parabel, was zeigt, daß ψ in der Funktion $\Delta E_p = A + B\psi^n$ mit $n = -1$ in einer zu niedrigen Potenz enthalten ist. Da aber eine Auftragung von ΔE_p gegen $\psi^{-0,5}$ eine nach oben geöffnete Parabel liefert, scheint $n = -0,5$ eine zu hohe Potenz zu sein, um das reale Verhalten der Abhängigkeit $\Delta E_p = f(\psi)$ zu beschreiben.

Es wurde deshalb eine Linearkombination verschiedener Potenzen gewählt:

$$\Delta E_p = A + B\psi^{-1} + C\psi^{-1/2} + D\psi^{-1/3} \quad /138/$$

Abb. 47 zeigt, daß Gleichung (138) eine wesentliche Verbesserung gegenüber Gleichung (137) darstellt. Am rechten Rand der Abbildung sind neben den Nicholsonischen Werten die Fehler in mV angetragen, die sich bei einer Anwendung von Gleichung (138) ergeben. Mit Ausnahme des Wertes bei $\Delta E_p = 60$ mV liegt der Fehler stets unter 0,9 mV, was etwa der Meßgenauigkeit entspricht.

Ein ähnliches, aber weitaus aufwendigeres Verfahren wurde von B. Speiser entwickelt, der die Abhängigkeit charakteristischer Punkte eines cyclischen Voltammogrammes von mehreren Parameters mathematisch durch Hyperflächen beschreibt /183/.

Ist ΔE_p nur wenig größer als 60 mV, führt bereits ein recht kleiner Meßfehler zu einem beträchtlichen Fehler in k_s ; dies läßt es notwendig erscheinen, k_s nicht als Mittelwert aus den k_s -Werten der einzelnen Meßkurven zu berechnen, sondern den Potentialmeßfehler nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu minimieren und hieraus k_s zu errechnen.

Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

- Zunächst wurde ein k_s -Startwert errechnet: Aus jedem Wertepaar $(\Delta E_p, v)$ wurde ein k_s -Wert und hieraus der Mittelwert berechnet.
- Aus dem k_s -Startwert wurde für jede Potentialdurchlaufgeschwindigkeit

keit v_i ein ΔE_p^i errechnet; ein Vergleich mit den Meßwerten lieferte die Summe der Fehlerquadrate:

$$= \sum_{i=1}^n (\Delta E_p^i(\text{gemessen}) - \Delta E_p^i(\text{errechnet}))^2 \quad (139)$$

- nun wurde der k_s -Wert systematisch variiert, aus dem neuen k_s -Wert wurden mit Hilfe der v_i -Werte die ΔE_p^i (errechnet) ermittelt. Der Vergleich mit den Meßwerten lieferte wiederum die Summe der Fehlerquadrate. War diese kleiner als vor der Variation, wurde der neue k_s -Wert festgehalten und wiederum variiert. Die so erzielte Verbesserung war bei den ersten Variationen oft recht groß, nahm aber mit der Zahl der Versuche drastisch ab, schon nach 40 Variationen (erfolgreiche und nicht erfolgreiche) betrugen die erzielten Verbesserungen selten mehr als $10^{-8}\%$ (!). An diesem Punkt wurde die Optimierung dann abgebrochen.

Die gemessenen ΔE_p -Werte wurden dann vom Plotter in Abhängigkeit von $\log v$ punktweise dargestellt. Auch die theoretische Abhängigkeit $\Delta E_p = f(\log v)$, die dem jeweils optimierten k_s -Wert entspricht, wird in dasselbe Bild eingezeichnet, so daß ein Vergleich der theoretischen und experimentellen ΔE_p -Werte leicht fällt, ebenso eine Einschätzung der Fehler (siehe Abb. 51 und 53).

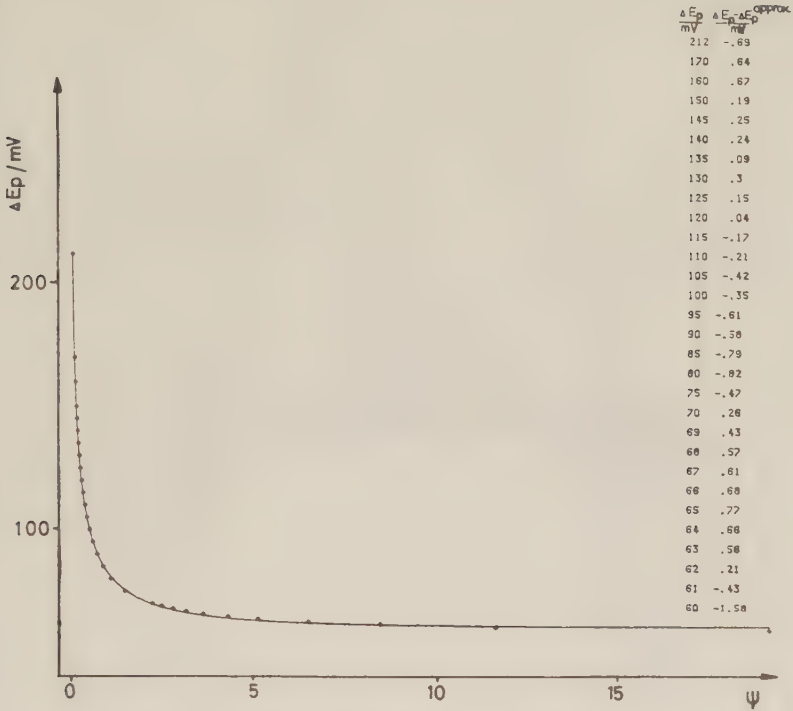


Abb. 47: ΔE_p als Funktion von ψ

(mit durch Ausgleichsrechnung bestimmten Parametern A,B,C,D /182/)

Punkte: simulierte Werte aus /178/

Linie: angenäherte Werte durch Gleichung (138)

rechte Spalte: Abweichung der angenäherten von den simulierten Werten

Parameter: A = 81,34; B = -3,06; C = 149; D = -145,5 (in mV)



Abb. 48:

Cyclische Voltammogramme von Benzoquinon in Acetonitril bei -5°C bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten

Scan:

- 47.79 V/S
- 28.05 V/S
- 14.2 V/S
- 7.19 V/S
- 4.49 V/S
- 2.37 V/S
- 1.24 V/S
- .6 V/S
- .16 V/S
- .16 V/S
- .08 V/S
- .04 V/S

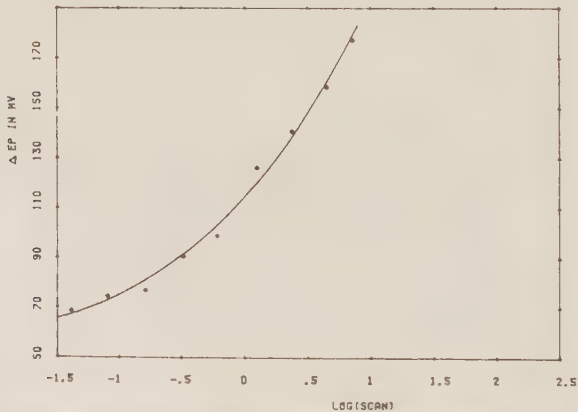


Abb. 49: Bestimmung von k_s . Punkte: gemessene Abhängigkeit $\Delta E_p = f(\log v)$
 durchgezogene Linie: theoretische Abhängigkeit $\Delta E_p = f(\log v)$
 für $k_s = 0,0114 \text{ cm/s}$, andere Angaben siehe Abb. 48.

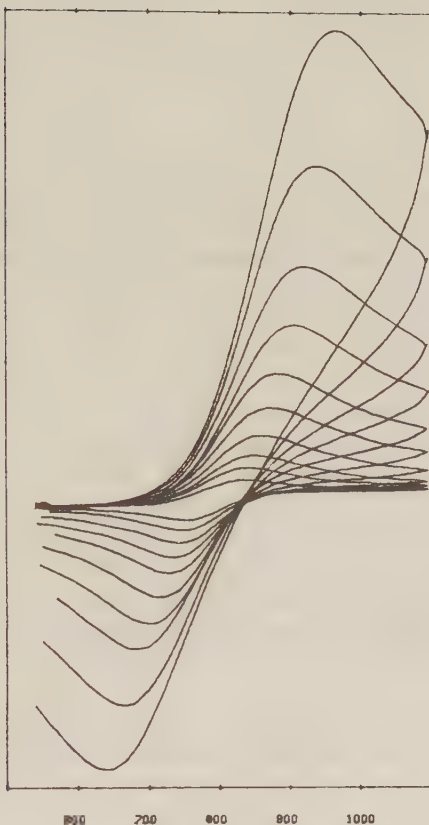


Abb. 50:

Cyclische Voltammogramme von
Benzochinon in Acetonitril bei
-16°C bei verschiedenen Poten-
tialvorschubgeschwindigkeiten

Scan:

23.19	V/s
11.31	V/s
5.38	V/s
2.99	V/s
1.48	V/s
.74	V/s
.37	V/s
.18	V/s
.09	V/s
.04	V/s

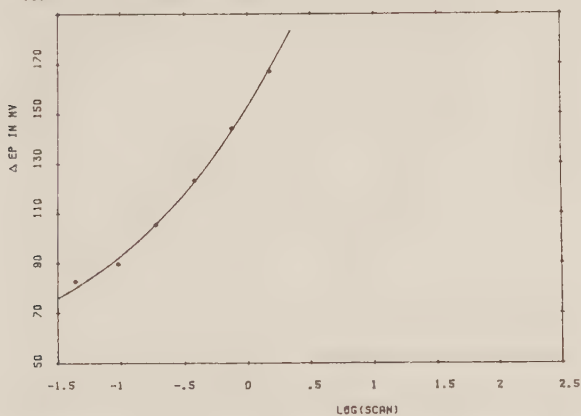


Abb. 51: Bestimmung von k_s . Punkte: gemessene Abhängigkeit $\Delta E_p = f(\log v)$
durchgezogene Linie: theoretische Abhängigkeit $\Delta E_p = f(\log v)$
für $k_s = 0,0055 \text{ cm/s}$, andere Angaben siehe Abb. 50.

5.4.4. Korrektur des Ladestroms

Das Auswerteprogramm bietet die Möglichkeit, den Ladestrom von der Strom-Spannungskurve abzuziehen. Hierzu ist es nötig, daß der Strom vor Erreichen des Umschaltpotentials E_λ nur durch Diffusionsprozesse begrenzt wird. Dann fällt der Strom in ausreichendem Abstand vom Peakstrommaximum E_p gemäß der Cotrellgleichung ab /184, 185/.

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFA D_O^{1/2} c^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (140)$$

Die $i = f(E)$ Kurve läßt sich folglich ab einem bestimmten Potentialwert (siehe Abb. 52) durch Gleichung (141) beschreiben

$$i = \frac{A}{\sqrt{E' - E}} + B \quad (141)$$

A, B Konstanten

Die Größe E' (siehe Abb. 52) ist hierbei abhängig vom Mechanismus der Elektrodenreaktion.

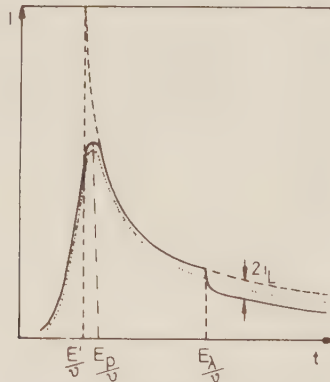


Abb. 52: Anwendung der Cotrell-Gleichung auf cyclische Voltammogramme und Korrektur des Ladestrom i_L
 Meßkurve (durchgezogen)
 doppelschichtkorrigierte Kurve (gepunktet)

Der $I(U)$ -Meßkurve werden nun durch das Rechenprogramm einzelne Punkte im Bereich ($E_p + 150$ mV) bis E_λ entnommen. Für den Parameter E' wird als Startwert E_p gewählt, jedem Punkt der Messung kann jetzt ein Wertepaar ($i, 1/\sqrt{E'-E}$) zugeordnet werden. Aus diesen Wertepaaren wird eine Regressionsgerade mit den Parametern A, B (siehe Gleichung (141)), sowie dem Regressionskoeffizienten r errechnet. Wenn der Parameter E' richtig gewählt ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen i und $1/\sqrt{E'-E}$, in diesem Fall ist der Regressionskoeffizient r maximal. Um dies zu erreichen, wird der Parameter E' jetzt solange variiert, bis weitere Variationen keine wesentliche Vergrößerung des Regressionskoeffizienten mehr mit sich bringt.

Die so gefundenen Parameter E', A, B (siehe Gleichung (141)) sind jetzt so gewählt, daß sich eine optimale Übereinstimmung mit den Meßwerten ergibt. Die resultierende Funktion $i = f(E)$ wird nun mit den Meßpunkten etwa ab 50 mV hinter dem Erreichen des Umschaltpotentials E_λ verglichen. $i = f(E)$ unterscheidet sich in diesem Bereich von den Meßpunkten um den doppelten Betrag des Ladestroms i_L (siehe Abb. 52).

Vor Erreichen des Umschaltpotentials wird nun der Ladestrom von der Meßkurve abgezogen, nach Erreichen des Potentials ($E_\lambda + 50$ mV) wird der Ladestrom zur Meßkurve addiert. Im Abschnitt von E_λ bis ($E_\lambda + 50$ mV) wird die Meßkurve durch die von Gleichung (141) beschriebene Kurve mit den optimierten Parametern A, B, E' ersetzt (siehe Abb. 5).

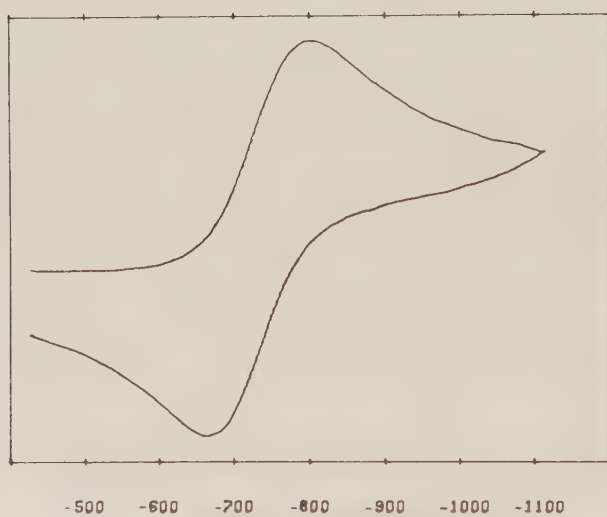


Abb. 53 a: Cyclisches Voltammogramm von Benzochinon in 0,1 TBAP/CH₂Cl₂
Potentialvorschubgeschwindigkeit: 0,8 V/s

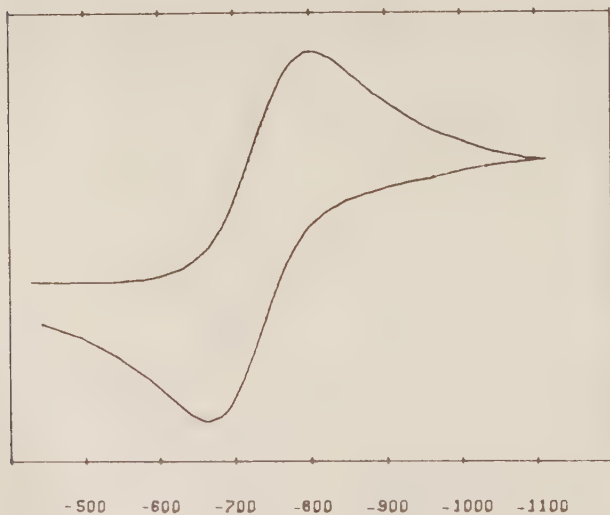


Abb. 53 b: wie a) jedoch nach Abzug des Ladestroms

5.5. Vorbereitung der Messung

Die Goldelektrode wurde durch Polieren mit Diamantschleifpaste gereinigt. Hierzu wurde mit immer feineren Schleifpasten der Körnungen $15\text{ }\mu\text{m}$, $7\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$, $0,25\text{ }\mu\text{m}$ nacheinander poliert. Zwischen den einzelnen Poliergängen wurde die Elektrode gut mit destilliertem Wasser gereinigt. Die Referenzelektrode wurde täglich neu angesetzt mit jeweils frischer Lösung von $0,01\text{ M AgNO}_3/0,1\text{ M}$ Leitsalz im jeweiligen Lösungsmittel, bzw. einer gesättigten AgNO_3 Lösung im jeweiligen Elektrolyten. Alle Messungen wurden mit einer $0,1\text{ M}$ Leitsalzbrücke und soweit nicht anders vermerkt auch mit $0,1\text{ M}$ Leitsalz in der Meßlösung durchgeführt.

Vor dem Füllen der Meßzelle wurde gut mit Argon gespült. Die Meßlösung wurde im Kolben (siehe Abb. 54) fertig angesetzt und von Sauerstoff befreit, indem 20 Minuten Argon durchgeleitet wurde. Anschließend wurde sie über eine mit neutralem Al_2O_3 gefüllte Säule in die Meßzelle eingefüllt. Hier wurde nochmals 10 Minuten Argon durch die Lösung geleitet. Während der Messung wurde ständig Argon über die Lösung geblasen.

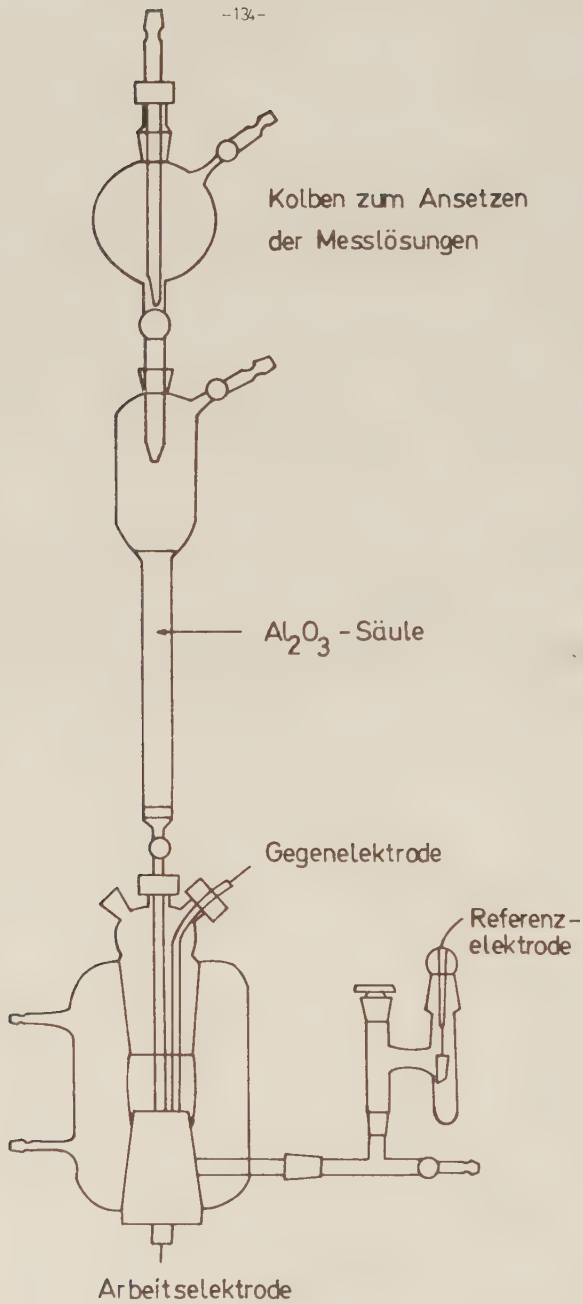


Abb. 54: Aufbau der Meßapparatur

5.6. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und Halbwellenpotentiale

5.6.1. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Halbwellenpotentiale der ersten Reduktionsstufe mit Hilfe der rotierenden Scheibe

Die rotierende Scheibenelektrode wurde zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten sowie der Halbwellenpotentiale der ersten Reduktionsstufe eingesetzt. Diese Methode soll hier nur kurz skizziert werden, da umfangreiche Literatur über die Grundlagen und Auswertungsmöglichkeiten vorliegt /186, 187/.

Vor der Elektrode bildet sich infolge des Zusammenwirkens von Konvektion, Diffusion und Elektronendurchtritt ein stationäres Konzentrationsprofil. Für hinreichend langsamen Potentialvorschub ergibt sich für einen reinen Durchtrittsprozeß eine diffusionskontrollierte Grenzstromdichte. In diesem Fall gilt die Levich-Gleichung /188/:

$$i_d = a n F O D^{2/3} c^0 v^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (142)$$

wobei	i_d	Grenzstromdichte
	O	Oberfläche der Elektrode
	c^0	Konzentration des elektroaktiven Stoffes im Lösungsinnenen
	ω	Winkelgeschwindigkeit der Elektrodenrotation
	D	Diffusionskoeffizient
	v	$= \eta / \rho$ η Zähigkeit ρ Dichte
	a	0,62 (Dimension 1)

Die Diffusionskoeffizienten wurden nach der üblichen Methode mit der rotierenden Scheibenelektrode bei verschiedenen Drehzahlen gemessen (siehe Abb. 55). Die Diffusionskoeffizienten wurden hierbei gemäß Gleichung (142) aus der Auftragung des Diffusionsgrenzstromes gegen die Wurzel aus der Rotationsfrequenz bestimmt (siehe Abb. 56) und sind in den Tabellen 2-4 dargestellt.

Die Halbwellenpotentiale wurden aus dem Wendepunkt der Strom-Spannungskurve erhalten und sind in Tabelle 5 dargestellt.

Die verwendete Apparatur ist anderswo /19, 20/ beschrieben und erlaubt Drehzahlen bis 6000 Min^{-1} .

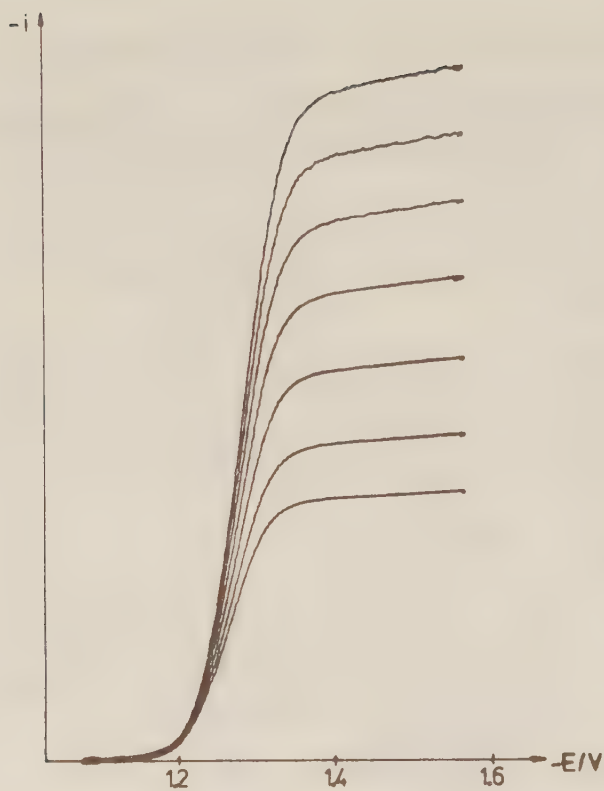


Abb. 55: DMF / 0,1 TBAP, Anthrachinon : $10^{-3}M$, $T = -50^{\circ}C$
Drehzahl: 800, 1250, 2000, 3000, 4000, 5000 Min^{-1}

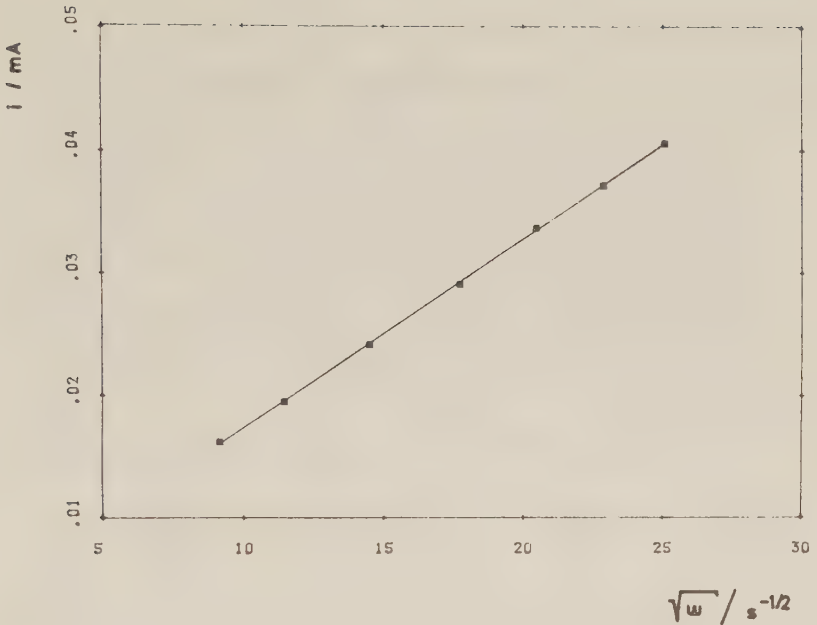


Abb. 56: Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Wurzel aus der Rotationsfrequenz. (Gerade geht etwa durch den Ursprung.)

5.6.2. Bestimmung der Halbwellenpotentiale der zweiten Reduktionsstufe von Benzochinon mit Hilfe der Tast-Polarographie

Die Tast-Polarographie wurde ausschließlich zur Bestimmung der Halbwellenpotentiale der 2. Reduktionsstufe von Benzochinon in Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration verwendet. Sie war die einzige in dieser Arbeit verwendete Meßmethode, die als Arbeitselektrode nicht eine Goldelektrode sondern eine tropfende Quecksilberelektrode benutzt.

Gegenüber der klassischen Polarographie hat die Tast-Polarographie den Vorteil, daß ungedämpfte Polarogramme aufgenommen werden können, die aber zugleich alle Feinheiten des Stromverlaufes, insbesondere die natürliche Stufensteilheit zeigen /191/. Dies wird dadurch erreicht, daß der Strom erst zu einem Zeitpunkt gemessen wird, an dem der Quecksilbertropfen

schon nahezu seine maximale Größe erreicht hat, also kurz bevor er abgeschlagen wird. Bei dieser Meßmethode wird der Ladestrom folglich nicht erfaßt. Durch eine spezielle elektronische Schaltung wird die dem X-Y-Schreiber zugeführte stromproportionale Spannung erst dann verändert, wenn die Messung bereits am nächsten Tropfen durchgeführt wird. Ein Oszillieren der Strom-Spannungskurve wie bei der klassischen Polarographie tritt deshalb bei der Tast-Polarographie nicht auf, stattdessen ergibt sich eine für diese Methode typische Treppenkurve. Die Halbwellenpotentiale wurden aus dem Wendepunkt der Strom-Spannungskurve bestimmt und sind in Tabelle 9 dargestellt.

5.7. Digitale Simulation von Strom-Spannungskurven

Die digitale Simulation von Strom-Spannungskurven, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, basiert auf der Methode der orthogonalen Collocation /192/. Dieses Verfahren wurde von C.F. Whiting und P.W. Carr /193/ erstmals auf elektrochemische Prozesse angewandt. B. Speiser /194-196/ setzte diese Arbeit durch Ausdehnung auf die cyclische Voltammetrie fort, sein Fortran-Programm wurde in dieser Arbeit zur Simulation von Strom-Spannungskurven verwendet. Die Methode wurde mittlerweile auch auf verschiedene andere Anwendungszwecke ausgedehnt /197-201/, und soll hier nur kurz und nur in ihren Grundzügen besprochen werden:

Für jede an der Gesamtreaktion beteiligte Substanz wird eine Differentialgleichung zweiten Grades aufgestellt:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + f_A(c) ; \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} + f_B(c) ; \quad \frac{\partial c_C}{\partial t} = \dots \quad (143)$$

Dann werden alle dimensionierten Größen in eine dimensionslose Form überführt (siehe auch /202/):

$$c_z^* = c_z / c_z^0 \quad t^* = \frac{nFv}{RT} \cdot t$$

$$x = \frac{x}{L} \quad \beta = \frac{DRT}{nFvL^2}$$

c_z^0 ist die Konzentration des Stoffes z im Lösungsinneren, L ist der kleinste Abstand von der Elektrode, bei dem Diffusionseffekte vernachlässigbar sind, hier gilt folglich zu jedem Zeitpunkt: $c_z = c_z^0$

Das Konzentrationsprofil $c_z^* = g(x)$ wird mit Hilfe einer Probefunktion, hier ein Legendrepolynom des Grades N beschrieben:

$$c_z^*(x, t) = (1-x) c_z^*(0, t) + x c_z^*(1, t) + x(1-x) \sum_{j=1}^N a_j(t) P_{j-1}(x) \quad (144)$$

Die ersten beiden additiven Terme sind durch die Randbedingungen gegeben (Konzentrationen im Lösungsinneren $c_z^*(1, t)$ und Konzentration an der

Elektrodenoberfläche $c_z^*(0,t)$, P_{j-1} sind die Legendrepolynome). a_j sind Koeffizienten, die später wieder herausfallen.

Für das Beispiel $N = 2$ gilt mit $P_0 = -1 + 2x$ und $P_1 = 1 - 6x + 6x^2$ sowie Gleichung (144):

$$c_z^*(x,t) = (1-x)c_z^*(0,t) + xc_z^*(1,t) + x(1-x) \left[a_1(t) \cdot (-1 + 2x) + a_2(t)(1-6x+6x^2) \right] \quad (145)$$

Gleichung (144) läßt sich auch formulieren (x_i : Nullstellen des Polynoms P_{N-1} , sowie 0;1)

$$c_z^*(x_i,t) = \sum_{j=1}^{N+2} x_i^{j-1} b_j(t) \quad (146)$$

oder in Matrix- bzw. Vektorschreibweise (mit $Q_{i,j} = x_i^{j-1}$):

$$\underline{c_z^*(t)} = \underline{Q} \underline{b(t)} \quad (147)$$

Für die erste und zweite Ableitung gilt dann:

$$\frac{dc_z^*(t)}{dx} = \underline{C} \underline{b(t)} \quad (148)$$

$$\frac{d^2 c_z^*(t)}{dx^2} = \underline{D} \underline{b(t)} \quad (149)$$

mit:

$$C_{i,j} = \left. \frac{dx^{j-1}}{dx} \right|_{x_i} ; \quad D_{i,j} = \left. \frac{d^2 x^{j-1}}{dx^2} \right|_{x_i} \quad (150)$$

Mit Gleichung (147) folgt:

$$\frac{dc_z^*(t)}{dx} = \underline{C} \underline{Q}^{-1} \underline{c_z^*(t)} = \underline{A} \underline{c_z^*(t)} \quad (151)$$

$$\frac{d^2 c_z^*(t)}{dx^2} = \underline{D} \underline{Q}^{-1} c_z^*(t) = \underline{B} c_z^*(t) \quad (152)$$

Die Matrizen $\underline{A}$ und $\underline{B}$ hängen hierbei nur von der Art und dem Grad der Polynoms ab, sie lassen sich leicht berechnen:

$$A_{ij} = \left. \frac{dx^{j-1}}{dx} x^{j-1} \right|_{x_i} ; B_{ij} = \left. \frac{d^2 x^{j-1}}{dx^2} x^{j-1} \right|_{x_i} \quad (153)$$

Die Gleichung (152) kann nun in Gleichung (142) eingesetzt werden:

$$\left. \frac{dc_z^*}{dt^*} \right|_{x_i} = \beta \sum_{j=1}^{n+2} B_{ij} c_z^*(x_j, t^*) \quad (154)$$

Der Mechanismus der Elektrodenreaktion bestimmt die Randbedingungen. Für das Beispiel der Reaktion



gilt:

- zu Beginn $t^* = 0 \Rightarrow c_A^*(x, 0) = 1 ; c_B^*(x, 0) = 0$
- im Lösungsinnen $x = 1; t^* > 0 \Rightarrow c_A^*(1, t^*) = 1 ; c_B^*(1, t^*) = 0$
- an der Elektrode $x = 0; t^* > 0 \Rightarrow \partial c_A^* / \partial x|_{x=0} = - \partial c_B^* / \partial x|_{x=0} + k(c_B^*, t^*)$

wobei $k(c_B^*, t^*) = f(\text{Folgereaktion})$

weiterhin sind die Konzentrationen der unmittelbar an der Elektrodenreaktion beteiligten Substanzen über die Nernstsche Gleichung bzw. über die Butler-Volmer-Gleichung miteinander, mit dem Potential und mit dem Formalpotential des Redoxpaares verknüpft.

$$c_B^* = f(c_A^*, E_0, t^*)$$

Durch diese Nebenbedingungen, die sich für die einzelnen Mechanismen unterscheiden, läßt sich Gleichung (154) vereinfachen.

Die ursprünglichen M Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die nicht allgemein lösbar sind, wurden somit in ein Gleichungssystem aus M·N Differentialgleichungen erster Ordnung überführt. Solche Gleichungssysteme aber können mit relativ kurzen Rechenzeiten durch Standardprogramme, die sich in jeder Programmbibliothek befinden, gelöst werden. In dem Programm von B. Speiser geschieht dies nach der Predictor-Corrector-Methode nach Hamming /203/.

Maßgeblich für die Strom-Spannungskurve ist dann:

$$I = n F A D \left. \frac{\partial c_A}{\partial x} \right|_{x=0} = n F A \sqrt{D \beta} a c_A^o \left. \frac{\partial c_A^*}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (155)$$

Für die praktische Handhabung des Programmes siehe /204/.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Geschwindigkeitskonstanten k_s der elektrochemischen Reduktion von para-Chinonen mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie gemessen. Eine speziell konstruierte Meßzelle ermöglichte auch k_s -Messungen in Elektrolyten geringer Leitfähigkeit. So wurde die Reduktion von Benzochinon in insgesamt neun verschiedenen Lösungsmitteln gemessen, wobei so unpolare Solventien wie Dichlormethan, THF und sogar Chloroform berücksichtigt werden konnten. Der Widerstand zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde war selbst bei Chloroform mit $46 \Omega \text{ cm}^2$ noch kleiner als bei einer herkömmlichen Meßzelle mit Propylencarbonat als Lösungsmittel.

Es wurden systematisch die Einflüsse verschiedener experimenteller Parameter untersucht, die Ergebnisse lassen sich zusammenfassen:

- 1) Die Abhängigkeit des k_s -Wertes der ersten und der zweiten Reduktionsstufe von Benzochinon in DMF und Acetonitril von der Temperatur wurden mit TEAP und TBAP als Leitsalz untersucht. Es ergab sich eine gute Arrheniusauftragung. Die aus den k_s -Werten mit Hilfe der Marcustheorie errechneten ΔG^* -Werte waren annähernde konstant, was als Rechtfertigung dienen kann, k_s -Werte, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, über ihre ΔG^* -Werte miteinander zu vergleichen. Die für DMF/TEAP und DMF/TBAP errechneten ΔS^* -Werte waren größenordnungsmäßig gleich und unterschieden sich auch nicht wesentlich von den ΔS^* -Werten der zweiten Reduktionsstufe sowie von den theoretischen, mit Hilfe der Marcustheorie errechneten ΔS^* -Werten. Dies beweist, daß die großen Unterschiede der ΔG^* -Werte von erster und zweiter Reduktionsstufe sowie bei Verwendung verschiedener Leitsalze keine Entropieeffekte sind.
- 2) Der k_{sI} -Wert von Benzochinon hing empfindlich vom verwendeten Lösungsmittel und Leitsalz ab. Beim Übergang vom polaren zum weniger polaren Lösungsmittel nimmt der ΔG^* -Wert zunächst ab, wie es die Marcustheorie verlangt, steigt anschließend allerdings abermals an. Die ΔG^* -Werte waren bei Verwendung unterschiedlicher Leitsalze und gleicher Lösungsmittel stets beim größeren Leitsalzkation größer als bei Verwendung kleinerer Leitsalzkationen. Dieser Effekt ist in der Literatur zwar öfter beschrieben worden, niemals

aber ist eine schlüssige Erklärung mit der Marcustheorie als Basis gefunden worden.

In dieser Arbeit wurde angenommen, daß durch die Größe der an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Leitsalzkationen der Abstand ($R'/2$) des reaktiven Teilchens von der Elektrodenoberfläche festgelegt ist. Der Abstand geht nach Marcus in die äußere Reorganisationsenergie ein; normalerweise wird ($R'/2$) dem Radius des Reaktanten gleichgesetzt. Nimmt man aber nun an, daß ($R'/2$) = $r_{\text{Leitsalzkation}}$, so lassen sich die $\Delta G^{\ddagger}$ -Werte für polare Lösungsmittel bei Verwendung der Leitsalze TEAP, TBAP, TOAP in sehr befriedigender Weise quantitativ darstellen.

Das abermalige Ansteigen der $\Delta G^{\ddagger}$ -Werte beim Übergang zu wenigen polaren Lösungsmitteln läßt sich mit Ionenpaarbildung erklären: Die äußere Reorganisationsenergie λ_o , die die Wechselwirkung zwischen Radikalanion und Lösungsmittel beschreibt, wird für fallende Polarität immer kleiner, dagegen tritt die Wechselwirkung Radikalanion-Leitsalzkation immer mehr in den Vordergrund, da sowohl Radikalanion als auch Gegenanion immer schwächer solvatisiert sind. Durch einen Term E, der die Coulombwechselwirkung zwischen Ion und Gegenion beschreibt und additiv in die Reorganisationsenergie eingeht, läßt sich dieses Verhalten quantitativ darstellen:

$$E = \frac{e_o^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon} \cdot \frac{1}{r_{\text{Leitsalz}}}$$

- 3) Der k_{s1} -Wert von Benzochinon erwies sich in DMF/TEAP und DMF/TBAP als unabhängig von der Leitsalzkonzentration, selbst wenn diese um den Faktor 50 variiert wurde.
- 4) Bei der Untersuchung der zweiten Reduktionsstufe von Benzochinon in Acetonitril mit verschiedenen Leitsalzen wurden auch Leitsalzgemische untersucht. Große Kationen führten auch hier zu großen $\Delta G^{\ddagger}$ -Werten, doch waren die Einflüsse der Kationen hier größer als bei der ersten Reduktionsstufe. Begleitet wurde dieser Effekt von einer Verschiebung der Halbwellenpotentiale.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit dieser Halbwellenpotentiale konnten

die Assoziationskonstanten Leitsalz-kation-Dianion errechnet werden. Sie waren für kleine Leitsalz-kationen viel größer als für Kationen mit großen kristallographischen Radien. Die Ladung der äußeren Helmholtz-schicht hat ihren Einfluß auf die Elektrodenkinetik der zweiten Reduktionsstufe. Dies wurde durch eine Frumkinkorrektur berücksichtigt, da hier wegen der höheren Ladung der reagierenden Teilchen und den gegenüber dem Nullladungspotential deutlich negativeren Halbwellenpotentialen ein nicht zu vernachlässigender Effekt auftritt.

Mit Hilfe einiger Näherungen und empirischen Betrachtungen wurde gezeigt, daß die Frumkinkorrektur bei Einbeziehung in die Marcus-theorie einen additiven Beitrag zur Reorganisationsenergie liefert, der mit der Form $A - B/r_{\text{Leitsalz}}$ die gleiche Abhängigkeit vom Radius des Leitsalz-kations besitzt wie die äußere Reorganisationsenergie selbst. Aus diesem Grunde wird verständlich, daß sich die ΔG_{II}^* -Werte gut mit den ΔG_I^* -Werten und den Halbwellenpotentialen korrelieren lassen. Mit Hilfe der Frumkinkorrektur lassen sich auch die Unterschiede zwischen ΔG_{II}^* und ΔG_I^* größenordnungsmäßig erklären.

- 5) Der k_{SI} -Wert in DMF/TBAP wurde für insgesamt 13 verschiedene para-Chinone gemessen. Es ergab sich eine direkte Abhängigkeit des ΔG^* -Wertes von der Größe des Moleküls wie es die Marcus-theorie verlangt, Chinone mit großem delokalisierten π -System hatten kleine ΔG^* -Werte. Weiterhin aber ist ein deutlicher Einfluß von induktiven Effekten festzustellen: Benzochinone mit elektronenziehenden Substituenten wie Chlor oder gar Fluor haben kleine k_S -Werte, Benzochinone mit Methylsubstituenten haben größere k_S -Werte als unsubstituiertes Benzochinon.

Für die k_{SII} -Werte in DMF/TBAP ergab sich im wesentlichen das gleiche Bild wie beim k_{SI} -Werte, auch hier waren die ΔG^* -Werte von Chinonen mit großem delokalisierten π -System kleiner als die von Benzochinonen.

Für jede der untersuchten Verbindungen war jedoch der k_{SII} -Wert wesentlich kleiner als der k_{SI} -Wert.

- 6) Die erhaltenen ΔG_I^* -Werte wurden weiterhin mit den ESR-spektroskopisch in Methanol/TBABr gemessenen k_{exc} -Werten verglichen. Mit Ausnahme von Vitamin K_1 ergab sich eine recht gute Korrelation, doch lagen die $\Delta G^*(\text{hom})$ -Werte durchweg niedriger als die $\Delta G^*(\text{het})$ -Werte.

Dieser Effekt wurde auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückgeführt. Es wurde ein Modell entworfen, das zumindest qualitativ die Einflüsse der H-Brückenbindung auf die äußere Reorganisationsenergie zeigt. Hierzu wurde angenommen, daß die Solvatmoleküle, die an der H-Brückenbindung beteidigt sind bei Radikalanion und Neutalmolekül annähernd die gleiche Orientierung besitzen. Die Umorientierung der Solvatmoleküle, die durch die äußere Reorganisationsenergie beschrieben wird, ist deshalb für protische Lösungsmittel weniger stark ausgeprägt als für aprotische Solvenzien.

- 7) Der k_{sI} -Wert von Benzochinon erwies sich als unabhängig von der Zusammensetzung eines binären Gemisches DMF/ CCl_4 , selbst bei einem Molenbruch von $x_{DMF} = 0,13$ war der k_s -Wert innerhalb der Fehlergrenze gleich mit dem k_s -Wert in reinem DMF. Als Ursache hierfür kann angesehen werden, daß die reagierenden Teilchen eine Solvathülle besitzen, die nahezu ausschließlich aus der polareren Komponente des Lösungsmittelgemisches, hier DMF, besteht. Die äußere Reorganisationsenergie stimmt in diesem Fall mit der der reinen polareren Komponente überein.
- 8) Im letzten Abschnitt wurde aufgezeigt, daß der Abstand Elektrode - reaktives Teilchen und somit der k_s -Wert nicht nur durch adsorbierte Leitsalzkationen verändert werden kann, sondern auch durch Zugabe von an der Elektrode stark adsorbierten Neutalmolekülen. Es wurde eine Parallele aufgezeigt zu k_s -Messungen in binären Mischungen wie Wasser/organisches Lösungsmittel, bei denen die organische Komponente stark adsorbiert wird.

Einer Substanz, die dem Elektrolyten zugesetzt wird und die die Elektrodenreaktion katalytisch beschleunigt, können somit folgende Eigenschaften zugeordnet werden:

1. hohe Adsorptionseenthalpie im entsprechenden Potentialbereich
2. einen möglichst kleinen Molekül- oder Ionenradius
3. eine Polarität, die nicht höher liegt als die des Lösungsmittels.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ R.A. Marcus, "Electron Transfer in Homogeneous and Heterogeneous Systems", in Dahlem Workshop of the Nature of Seawater. Ed. E.D. Goldberg, Berlin (1977) S. 477.
- /2/ R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966 (1956).
- /3/ R.A. Marcus, J. Phys. Chem. 67, 853 (1963).
- /4/ R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 43, 679 (1965).
- /5/ R.A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1964).
R.A. Marcus, Electrochimica Acta 13, 995 (1968).
R.A. Marcus, in "Special Topics in Electrochemistry", ed. P.A. Rock, Elsevier, Amsterdam (1977) S. 161.
- /6/ "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", 2nd Edition, Ed. S. Coffey, Vol. III, Aromatic Compounds, Part B, Elsevier, Amsterdam (1981) S. 28.
- /7/ F. Haber, R. Russ, Z. Phys. Chem. 47, 257 (1904).
- /8/ F.S. Granger, J.M. Nelson, JACS 43, 1401 (1921).
E. Biilman, Ann. Chim. 15, 109 (1921).
- /9/ K.J. Vetter, Z. Elektrochem. 56, 797 (1952).
K.J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", Academic Press N.Y. (1967).
- /10/ J.M. Hale, R. Parsons, Trans. Faraday Soc. 59, 1429 (1963).
- /11/ Yao Lu-an, Yu.B. Vasiliev, V.S. Bogotzky, Russ. J. Phys. Chem. 38, 108 (1964).
- /12/ J.K. Dohrmann, K.J. Vetter, Ber. Bunsenges. 73, 1068 (1969).
- /13/ W.J. Plieth, I. Stellmacher, B. Quast, Electrochimica Acta 20, 335 (1975); W.J. Plieth, J. Electroanal. Chem. 23, 305 (1969).
- /14/ G. Dryhurst, K.M. Kadish, F. Scheller, R. Renneberg, "Biological Electrochemistry", Academic Press N.Y. (1982).
- /15/ A.L. Lehninger, "Biochemie", Verlag Chemie, Weinheim (1977) S. 290.
- /16/ M.E. Peover, J. Chem. Soc. 4540 (1962).
- /17/ S. Wawzonek, R. Berkey, E.W. Blaha, M.E. Runner, J. Electrochem. Soc. 103, 456 (1956).
- /18/ M.E. Peover, J.D. Davis, J. Electroanal. Chem. 6, 46 (1963).
- /19/ D. Capon, R. Parsons, Electroanal. Chem. 46, 215 (1973).
- /20/ R. Samuelsson, M. Sharp, Electrochimica Acta 23, 315 (1978).
- /21/ T.W. Rosanske, D.H. Evans, J. Electroanal. Chem. 72, 277 (1976).
- /22/ M.K. Kalinowski, B. Tenderende-Guminska, J. Electroanal. Chem. 55, 277 (1974).

- /23/ M. Sharp, J. Electroanal. Chem. 88, 193 (1978).
- /24/ R. Dietz, M.E. Peover, Discuss. Faraday Soc. 45, 154 (1968).
- /25/ H. Kojima, A.J. Bard, JACS 97, 6317 (1975).
- /26/ A.C. Aten, G.C. Hoijsink, Adv. in Polarography, Vol. II, 777, Ed. I.S. Longmuir, New York (1960).
- /27/ B.S. Jensen, A. Ronlan, V.D. Parker, Acta Chimica Scand. B 29, 394 (1975).
- /28/ E. Ahlberg, B.S. Jensen, V.D. Parker, Acta Chimica Scand. B 34, 53 (1980).
- /29/ B.S. Jensen, V.D. Parker, J.C.S. Chem. Comm. 367 (1974).
- /30/ B.S. Jensen, V.D. Parker, JACS 97, 5211 (1975).
- /31/ W.R. Fawcett, A. Lasia, J. Phys. Chem. 82, 1114 (1978).
- /32/ M.E. Peover, J.S. Powell, J. Electroanal. Chem. 20, 427 (1969).
- /33/ J.M. Savéant, D. Tessier, J. Electroanal. Chem. 65, 57 (1975);
C. Amatore, J.M. Savéant, D. Tessier, J. Electroanal. Chem. 146, 37 (1983).
- /34/ N. Koizumi, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem. 139, 69 (1980).
- /35/ D.A. Corrigan, D.H. Evans, J. Electroanal. Chem. 106, 287 (1980).
- /36/ S.F. Nelsen, P.J. Kinlen, D.H. Evans, JACS 103, 7045 (1981).
- /37/ P.J. Kinlen, D.H. Evans, J. Electroanal. Chem. 97, 265 (1979).
- /38/ R.D. Allendoerfer, P.H. Rieger, JACS 87, 2336 (1965).
- /39/ G.H. Aylward, J.L. Garnett, J.H. Sharp, Anal. Chem. 39, 457 (1967).
- /40/ L. Pospisil, V. Glezer, J. Electroanal. Chem. 153, 263 (1983).
- /41/ A. Baranski, W.R. Fawcett, J. Electroanal. Chem. 100, 185 (1979).
- /42/ J. Kawiak, T. Jedral, Z. Galus, J. Electroanal. Chem. 145, 163 (1983).
- /43/ N. Koizumi, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem. 139, 69 (1982).
- /44/ E.L. Goldstein, M.R. van der Mark, Electrochimica Acta 27, 1079 (1982).
- /45/ D.H. Evans, R.A. Petersen, "Study of the Effect of Electrolyte Cation Size on Electrode Kinetics in non-aqueous media" ISE-Tagung Erlangen 1983, Extended Abstracts.
- /46/ W.F. Libby, J. Phys. Chem. 56, 863 (1952).
- /47/ M. Born, Z. Phys. 45, 1 (1920).
- /48/ R. Platzmann, J. Franck, Z. Phys. 138, 411 (1954).
- /49/ N.S. Hush, J. Chem. Phys. 28, 962 (1958).
- /50/ N.S. Hush, Z. Elektrochemie 61, 962 (1958).
- /51/ H. Gerischer, Z. Elektrochemie 54, 362 (1950).
- /53/ J.E.B. Randles, Trans. Faraday Soc. 48, 828 (1952).

- /54/ R.R. Dogonadze in "Reactions of Molecules at Electrodes", Ed. N.S. Hush, Wiley & Sons, London (1971) S. 135.
- /55/ R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, T. Marsagishnili, *Electrochimica* 25, 1 (1980).
- /56/ V.G. Levich: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* 4, 249 (1966).
- /57/ S.I. Pekar, "Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle", Akademie Verlag, Berlin (1954).
- /58/ M.V. Vojnovic, D.B. Sepa, *J. Chem. Phys.* 51, 5344 (1969).
- /59/ W.J. Albery, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 31, 227 (1980).
- /60/ W. Schmickler, *Ber. Bunsenges.* 80, 834 (1976).
- /61/ J.M. Hale, *Electroanal. Chem.* 19, 315 (1968).
- /62/ Yu.I. Kharkats, J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.* 65, 555 (1975).
- /63/ L.I. Krishtalik, *J. Electroanal. Chem.* 21, 421 (1969).
- /64/ H. Bruhn, S. Nigam, J.F. Holzwarth, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 74, 129 (1982).
- /65/ P. Siders, R.A. Marcus, *JACS* 103, 741 (1981).
- /66/ J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, *J. Electroanal. Chem.* 143, 73 (1983).
- /67/ W. Mehl, in "Reactions of Molecules at Electrodes", Ed. N.S. Hush, Wiley & Sons, London (1971) S. 305.
- /68/ W. Mehl, J.M. Hale, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 6, Chapter 5, Ed. P. Delahay, Interscience Publ. Inc. N.Y. (1967).
- /69/ J.M. Hale, in "Reactions of Molecules at Electrodes", Ed. N.S. Hush, Wiley & Sons, London (1971) S. 229.
- /70/ B.S. Brunshwig, J. Logan, M.D. Newton, N. Sutin, *JACS* 103, 5798 (1980).
- /71/ B.L. Tempe, H.L. Friedman, M.D. Newton, *J. Chem. Phys.* 76, 1490 (1982).
- /72/ M.J. Weaver, *Inorg. Chem.* 18, 402 (1979).
- /73/ J.T. Hupp, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 152, 1 (1982).
- /74/ J. Ladik, "Quantenchemie", F. Enke, Stuttgart (1973) S. 143.
- /75/ L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", 3rd Edition, Cornell, U.P. Ithaca, N.Y. (1960).
- /76/ G. Donney, J.H. Donney, *Acta Cryst. B* 29, 1417 (1973).
- /77/ C.A. Coulson, A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc. (London)* 78, 1310 (1961).
- /78/ F.H. Herbstein, G.M.J. Schmidt, *Acta Cryst.* 8, 399 (1955).
- /79/ R. Allmann, *Monatshefte für Chemie* 106, 779 (1975).

- /80/ W. Gordy, J. Chem. Phys. 15, 305 (1947).
- /81/ W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).
- /82/ A.C. Smith, "Applied Infrared Spectroscopy", Wiley & Sons (1979).
- /83/ J.G.M. v. der Linden, M.L.H. Paulissen, J.E.J. Schmitz, JACS 105, 1903 (1983).
- /84/ M.J. Weaver, J. Phys. Chem. 83, 1748 (1979).
- /85/ Landolt-Börnstein "Zahlenwerte und Funktionen", Band II₆, 6. Auflage (1959).
- /86/ C. Rüssel, W. Jaenicke, Electrochimica Acta 27, 1745 (1982).
C. Rüssel, Diplomarbeit, Erlangen, 1981.
- /87/ G. Stiegler, Dissertation, 1983.
- /88/ D. Meisel, R.W. Fessenden, JACS 98, 7505 (1976).
- /89/ J.M. Fritsch, S.V. Tatwawadi, R.N. Adams, J. Phys. Chem. 71, 338 (1967).
- /90/ E.A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, Pergamon Press, London, 2nd Edition (1961) S. 644.
- /91/ H. Mizota, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem. 27, 173 (1978).
- /92/ H. Matsuda, S. Aoyogui, J. Electroanal. Chem. 87, 155 (1978).
- /93/ H. Göhr, W. Meissner, Z. phys. Chem. N.F. 93, 217 (1974).
- /94/ F. Richter, Dissertation Erlangen 1981.
- /95/ R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964).
- /96/ J.C. Myland, K.B. Oldham, J. Electroanal. Chem. 154, 43 (1983).
- /97/ R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 37, 178 (1965).
- /98/ R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 1351 (1965).
- /99/ J.E.J. Schmitz, J.G.M. van der Linden, Anal. Chem. 54, 1879 (1982).
- /100/ R.H. Wopshall, I. Shain, Anal. Chem. 39, 1514 (1967).
- /101/ V.Q. Quyen, W. Lorenz, Z. phys. Chem., Leipzig 256, 33 (1975).
- /102/ C. Wentrup, "Reactive Zwischenstufen II", G. Thieme Verlag, Stuttgart (1979) S. 366.
- /103/ Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York
- /104/ H. Strehlow in J.J. Lagowski "The Chemistry of Non-aqueous Solvents" New York-London (1966) S. 129.
- /105/ C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim-New York (1979) S. 17.
- /106/ V. Gutmann, Electrochimica Acta 21, 661 (1976).
- /107/ R.G. Pearson, JACS 85, 3533 (1963).

- /108/ W.R. Fawcett, J.S. Jaworski, J. Phys. Chem. 27, 2972 (1983).
- /109/ P. Zuman, Electrochimica Acta 21, 687 (1976).
- /110/ T.M. Krygowski, M. Lipsztajn, Z. Galus, Electroanal. Chem. 42, 261 (1973); G. Gritzner, J. Electroanal. Chem. 144, 259 (1983).
- /111/ B.G. Chanhnan, W.R. Fawcett, A. Lasia, J. phys. Chem. 81, 1476 (1977).
- /112/ R. Gambert, H. Baumgärtel, "The Capacity of Double Layers in Non-aqueous Acetonitrile" ISE-Tagung, Erlangen, 1983.
- /113/ M.M. Abou-Romia, M.S. El-Basionny, A.A. Bekkat, Electrochimica Acta 28, 1599 (1983).
- /114/ B. Damaskin, A.N. Frumkin, in "Reactions of Molecules at Electrodes", Ed. N.S. Hush, Wiley & Sons, London (1971) S. 1.
- /115/ L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", 3rd Edition, Cornell U.P. Ithaca, New York (1960).
- /116/ T. Sahurai, Acta Cryst. 19, 320 (1965).
- /117/ H.R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie", Verlag Sauerländer Diesterweg-Salle, Ffm (1973) S. 513.
- /118/ Programm von G. Stiegler
- /119/ J.F. Endikott, T. Ramasami, D.C. Gaswick, R. Tamilarasan, M.J. Heeg, B.R. Brubaker, S.C. Pyke, JACS 105, 5301 (1983).
- /120/ S. Larsson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 79, 1375 (1983).
- /121/ W.R. Fawcett, J.S. Jaworski, J. Phys. Chem. 87, 2972 (1983).
- /122/ A. Kapturkiewicz, B. Behr, "Electrochemistry of Co(salen) and Cu(salen) in Organic Solvents at the Pt-Electrode. Effects of the Solvate on the Kinetics of Electrode Reactions". ISE-Tagung Erlangen, 1983.
- /123/ A. Kapturkiewicz, B. Behr, Inorg. Chim. Acta 69, 247 (1983).
- /124/ K. Holub, A.A. Kornyshev, J. Electroanal. Chem. 142, 57 (1982).
- /125/ R.M. Fuoss, JACS 80, 5059 (1958).
- /126/ M.K. Kalinowski, Chem. Phys. Letters 7, 55 (1970).
- /127/ H. Baumgärtel, private Mitteilung.
- /128/ B.G. Chanhnan, W.R. Fawcett, A. Lasia, J. Phys. Chem. 81, 1476 (1977).
- /129/ K. Suga, S. Aoyagui, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 358 (1983).
- /130/ M.D. Ryan, D.H. Evans, J. Electroanal. Chem. 67, 333 (1976).
- /131/ T. Saji, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem. 144, 143 (1983).
- /132/ T. Nagoaka, S. Okazaki, T. Fujinaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 1967 (1982).
- /133/ T. Nagoaka, S. Okazaki, T. Fujinaga, J. Electroanal. Chem. 133, 89 (1982).

- /134/ R.L. Frost, D.W. James, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 78 3223 (1982).
- /135/ H. Strehlow, I. Wagner, P. Hildebrandt, Ber. Bunsenges. 87, 516 (1983).
- /136/ B. Bewick, L. Avaca, J. Electroanal. Chem. 41, 405 (1973).
- /137/ R.C. Duty, M. Garrosian, J. Electrochem. Soc. 130, 1848 (1983).
- /138/ A.J. Bard, L.R. Faulkner, in "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application", Wiley & Sons, N.Y. (1980) S. 501.
- /139/ R. Landsberg, H. Bartelt, Elektrochemische Reaktionen und Prozesse, Verlag der Wissenschaften Berlin (1977) S. 36.
- /140/ G.A. Martynov, R.R. Salem, in "Electrical Double Layer at a Metal-dilute Electrolyte Solution Interface", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1983).
- /141/ W.R. Fawcett, R.O. Loutfy, Can. J. Chem. 51, 230 (1973).
- /142/ S. Trassati, in H. Gerischer, C.W. Tobias, Adv. Electrochem. Electrochem. Engineering 10, 213 (1977);
- /143/ S. Trassati, Electroanal. Chem. 33, 351 (1971).
- /143/ W. Vielstich, K.H. Hamann, J. Heitbaum, W. Schmickler, H. Schmidt, E. Schwarzer, J.M. Hale, in N.B. Hannay (Ed.) Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 6B, Plenum Press, New York (1976) S. 265.
- /144/ J. Clavilier, N.V. Hong, J. Electroanal. Chem. 41, 143 (1963).
- /145/ A.J. Bard, L.R. Faulkner, in "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application", Wiley & Sons, N.Y. (1980) S. 542.
- /146/ W.R. Fawcett, Can. J. Chem. 59, 1844 (1981); A. Baranski, W.R. Fawcett, J. Electroanal. Chem. 100, 185 (1979).
- /147/ A.N. Frumkin, N.V. Nikolaeva-Fedorovich, N.P. Berezina, Kh.E. Keis, Electroanal. Chem. 58, 189 (1975).
- /148/ H. Mizota, U. Suga, Y. Kanzaki, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem. 44, 471 (1973).
- /149/ J. Trotter, Acta Cryst. 13, 86 (1960).
- /150/ D. Rabinovich, G.M.S. Smith, J. Chem. Soc. 2030 (1964).
- /151/ D. Rabinovich, G.M.S. Smith, J. Chem. Soc. B, 127 (1967).
- /152/ D. Rabinovich, G.M.S. Smith, J. Chem. Soc. B, 131 (1967).
- /153/ C. Hauw, Acta Cryst. 18, 179 (1965).
- /154/ C. Hauw, Acta Cryst. 25 B, 51 (1969).
- /155/ Angabe des Herstellers Fa. Merck
- /156/ A. Prakash, Acta Cryst. 22, 439 (1967).
- /157/ B. Rees, Acta Cryst. 26 B, 1298 (1970).

- /158/ S.S.C. Chu, G.A. Jeffrey, T. Sakurai, Acta Cryst. 15, 661 (1962).
- /159/ A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry", Wiley & Sons, N.Y. (1961).
- /160/ R.C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press Boca Raton, Florida (1980).
- /161/ W. Jaenicke, P.H. Schweitzer, Z. phys. Chem. N.F. 52, 104 (1967).
- /162/ B. Behr, J. Taraszewska, J. Stroka, J. Electroanal. Chem. 58 71 (1975).
- /163/ J. Broda, Z. Galus, J. Electroanal. Chem. 145, 147 (1983).
- /164/ J. Lipkowski, A. Czerwinska, Z. Galus, J. Sobkowski, J. Electroanal. Chem. 119, 261 (1981).
- /165/ T. Biegler, E.R. Gonzalez, R. Parsons, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 414 (1971).
- /166/ L. Janiszewska, Z. Galus, Electrochimica Acta 27, 1781 (1982).
- /167/ D.S. Cheng, A. Reiner, E. Hollax, "Untersuchungen zur Kinetik der $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ Redoxreaktion", ISE-Tagung, Erlangen, 1983.
- /168/ R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 667 (1965).
- /169/ J. Heinze, "Quantitative Voltammetry - An Effective Tool for the Study of Electrochemical Reaction Mechanisms", ISE-Tagung Erlangen 1983.
- /170/ A. Bewick, Electrochimica Acta 13, 825 (1968).
- /171/ R. Huss, Dissertation TU München 1976.
- /172/ J.L. Anderson, J. Electroanal. Chem. 144, 403 (1983).
- /173/ B.D. Cahan, Z. Nagy, M.A. Genshaw, J. Electrochem. Soc. 119, 64 (1972).
- /174/ R. Piontelli, G. Bianchi, R. Aletti, Z. Elektrochemie 56, 86 (1952).
- /175/ H. Göhr, Ber. Bunsenges. phys. Chemie 85, 274 (1981).
- /176/ H.-J. Bartsch, "Mathematische Formeln" VEB Fachbuchverlag Leipzig (1974) S. 414.
- /177/ W. Törnig, "Numerische Mathematik für Ingenieure und Physiker" Springer Verlag Berlin (1979) S. 93.
- /178/ J. Heinze, Ber. Bunsenges. phys. Chemie 85, 1096 (1981).
- /179/ W. Törnig, "Numerische Mathematik für Ingenieure und Physiker" Springer Verlag Berlin (1979) S. 53.
- /180/ E. Ahlberg, V.D. Parker, Acta Chem. Scand. B 34, 71 (1980).
- /181/ E. Ahlberg, V.D. Parker, Acta Chem. Scand. B 34, 109 (1980).
- /182/ W. Törnig, "Numerische Mathematik für Ingenieure und Physiker" Springer Verlag Berlin (1979) S. 91.

- 183 B. Speiser, "Multi-Parameter Estimation, a Method to Extract Data from Cyclic Voltammograms", ISE-Tagung Erlangen 1983.
- 184 D.S. Polcyn, J. Shain, Anal. Chem. 38, 370 (1966).
- 185 F.G. Cottrell, Z. phys. Chem. 42, 385 (1903).
- 186 Y.V. Pleskov, N.Y. Filinovski, "The Rotating Disc Electrode" Consultants Bureau, New York (1976) S. 42.
- 187 A.V. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Application", Wiley & Sons, New York (1980) S. 283ff.
- 188 A. Frumkin, G. Tedoradse, Zeitschrift für Electrochemie 62, 251 (1958).
- /189/ P. Pluschke, Dissertation Erlangen 1981.
- /190/ H. Rösing, Diplomarbeit Erlangen 1979.
- 191 K. Kronenberger, H. Strehlow, A.W. Eibel, "Fast Polarographie" Polarographische Berichte (1957) S. 62.
- /192/ J.D. Villadsen, N.E. Stewart, Chem. Eng. Sci. 22, 1483 (1964).
- /193/ L.F. Whiting, P.W. Carr, J. Electroanal. Chem. 81, 1 (1977)
- 194 B. Speiser, R. Rieker, J. Electroanal. Chem. 102, 1 (1979).
- /195/ B. Speiser, A. Rieker, J. Electroanal. Chem. 110, 69 (1980).
- /196/ B. Speiser, A. Rieker, Electrochimica Acta 23, 983 (1978).
- /197/ S. Pons, B. Speiser, J.F. McAleer, P.P. Schmidt, Electrochimica Acta 27, 1177 (1982).
- /198/ B. Speiser, S. Pons, A. Rieker, Electrochimica Acta 27, 1171 (1982).
- /199/ S. Pons, B. Speiser, J.F. McAleer, Electrochimica Acta 27, 1177 (1982); B. Speiser, S. Pons, Can. Journal of Chemistry 2463 (1982).
- /200/ S.Y. Yen, T.W. Chapman, J. Electroanal. Chem. 135, 305 (1982); H.R. Caban, T.W. Chapman, Chem. Eng. Sci. 36, 849 (1981).
- /201/ S. Pons, Electrochimica Acta 26, 601 (1981).
- /202/ D. Britz, in "Digital Simulation in Electrochemistry" Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1981).
- /203/ A. Ralston, H.S. Wilf, "Mathematical Methods for Digital Computers", Wiley & Sons, New York (1960) S. 95.
- /204/ E. Nicklis, Zulassungsarbeit Erlangen 1983.

Lebenslauf

Christian R ü s s e l

geboren am 1.8.1952 in Nürnberg als Sohn des Buchhändlers Hans Rüssel
und seiner Ehefrau der Opernsängerin Hella Rüssel, geb. Ruttkowski

1958-1962	Besuch der Volksschule in Nürnberg
1962-1969	Besuch des Martin-Behaim-Gymnasiums in Nürnberg
1969-1970	Beginn einer Lehre als Chemielaborant bei der Fa. Hetzel und Co. in Nürnberg
1970-1971	Besuch der Fachoberschule in Nürnberg
Oktober 1971	Beginn des Studiums an der Fachhochschule in Nürnberg; Fachrichtung: Technische Chemie
April 1972	Einberufung zur Bundeswehr
Oktober 1973	Weiterstudium an der Fachhochschule in Nürnberg
Mai 1975	Beginn des Studiums der Chemie an der Friedrich-Alexander- Universität Erlangen-Nürnberg
April 1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juni 1980	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Juli 1980 -	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische
April 1981	Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. W. Jaenicke mit dem Thema "Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Reduktion von 1,4 Diazine an Gold- elektroden und ihre Diskussion anhand der Theorie von Marcus"
seit Mai 1981	Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. W. Jaenicke
seit Mai 1981	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
seit Sept. 1981	Verwalter der Dienstgeschäfte eines akademischen Rates auf Zeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

D. GRÄBNER

Dissertations- u. Offsetdruckerei

Gotenstraße 3

8602 Altendorf bei Bamberg

Telefon 09545 / 87 91

